

Valorização do Glicerol por Oxidação Catalítica

Elodie Gonçalves Rodrigues

Dissertação apresentada no
Departamento de Engenharia Química no âmbito da disciplina de
Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Académico do
Mestrado Integrado em Engenharia Química

Orientador: **Prof. José Joaquim de Melo Órfão**

Co-orientador: **Prof. Manuel Fernando Ribeiro Pereira**

LCM - Laboratório de Catálise e Materiais
Laboratório Associado LSRE/LCM
Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia
Universidade do Porto
Portugal



Julho 2008

Agradecimentos

Ao Professor José Melo Órfão, pelas sugestões valiosas, pelo incentivo, pelo envolvimento no trabalho e pela preciosa ajuda em todas as fases do mesmo. Obrigada pela disponibilidade para discutir o projecto e pela orientação.

Ao Professor Fernando Pereira, pela opinião, contribuição, dedicação e ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Ao Laboratório de Catálise e Materiais (LCM), na pessoa do seu Coordenador Científico, Professor José Luís Figueiredo, agradeço todas as facilidades concedidas para a realização deste trabalho.

À Mestre Salomé Soares pelo apoio, pela paciência, pelas sugestões e pela valiosa transmissão de conhecimentos. Obrigada pela ajuda imprescindível.

À Doutora Sónia Carabineiro pela ajuda na preparação dos catalisadores de ouro e pelas informações partilhadas.

À Doutora Filomena Gonçalves pela disponibilidade e pela ajuda em várias fases de realização do projecto.

A todos aqueles que de uma forma ou de outra me ajudaram e que contribuíram para a progressão do trabalho.

Aos meus amigos pelo apoio e pelos pequenos gestos que marcam a diferença.

Por último, uma palavra especial para os meus pais e para o meu irmão pela compreensão, pelo carinho, pela motivação e por estarem sempre presentes.

Resumo

Os incentivos recentes à produção de biodiesel conduzirão brevemente à saturação do mercado com glicerol, que é um sub-produto do respectivo processo de fabrico. A oxidação catalítica em fase líquida é uma forma de valorizar este composto, desde que o catalisador utilizado seja suficientemente activo e, sobretudo, selectivo para a formação de compostos tais como o ácido glicérico e/ou a dihidroxiacetona, potenciais intermediários nas indústrias de química fina, nomeadamente na farmacêutica.

Nesta tese estudou-se a oxidação do glicerol utilizando catalisadores metálicos suportados em carvão activado NORIT ROX 0.8 (AC₀). Foram preparados catalisadores de irídio, ouro, paládio, platina e ródio tendo sido testados na reacção de oxidação a 60 °C e 3 bar de pressão de oxigénio. Dos diferentes sistemas catalíticos testados, os metais ouro e ródio mostraram possuir uma maior actividade.

Foi possível conseguir melhores actividades aumentando o conteúdo de ródio de 1% para 2% sem alterar as selectividades.

Foram preparados catalisadores de ouro suportado em carvão activado (1% Au) pelo método de impregnação incipiente e pelo método sol-gel. Observou-se uma dependência entre a actividade catalítica para a oxidação do glicerol e o tamanho das cristalites de ouro. O catalisador de ouro preparado pelo método de impregnação incipiente apresentou cristalites de dimensões elevadas e revelou-se inactivo, ao contrário do preparado pelo método sol-gel.

Neste trabalho, estudou-se ainda a influência da química superficial do carvão activado, modificando-se as propriedades do suporte AC₀ mediante tratamentos químicos e térmicos. O suporte ácido origina catalisadores de ródio e de ouro praticamente inactivos. Os catalisadores de ródio e ouro preparados no suporte mais básico, inicialmente tão ou mais activos do que os preparados no suporte original, desactivam ao fim de algum tempo. A selectividade não foi significativamente alterada. Os melhores resultados foram obtidos com o suporte AC₀.

Os catalisadores de ouro e ródio são geralmente mais selectivos em dihidroxiacetona do que em ácido glicérico. Com estes catalisadores, obteve-se uma conversão superior a 50% após 5 h de reacção e uma selectividade para os produtos desejados próxima dos 75%. Os catalisadores de ródio, além de mais activos, são também mais selectivos do que os catalisadores de ouro preparados.

Os resultados aqui descritos, obtidos com o catalisador de ródio, não têm precedentes na literatura.

Palavras Chave: glicerol, oxidação, catálise, dihidroxiacetona, ácido glicérico

Abstract

The recent incentives for the production of biodiesel will soon lead to market saturation with glycerol, which is a by-product of the production process. The liquid phase catalytic oxidation is a way to enhance the valorisation of this compound; providing that the catalyst used is sufficiently active, and especially selective for the formation of compounds such as acid glyceric and /or dihydroxyacetone, potentially useful as chemical intermediates in the fine chemicals industry, particularly in pharmaceuticals.

In this work, glycerol oxidation was studied using metal catalysts supported on the activated carbon NORIT ROX 0.8 (AC₀). Iridium, gold, palladium, platinum and rhodium catalysts were prepared and tested in glycerol oxidation at 60 °C and 3 bar of oxygen pressure. Among the different catalytic systems tested, the gold and rhodium based catalysts were the most active.

It was possible to achieve better activities by increasing the loading of rhodium from 1% to 2% without changing selectivity.

Carbon supported gold catalysts (1% Au) were prepared by the incipient wetness impregnation method and sol-gel method. A dependence of activity on the gold particle size was observed for the glycerol oxidation. The gold catalyst prepared by the incipient wetness impregnation method was characterised by large particle size and was inactive, contrary to the catalysts prepared by sol-gel method.

In order to study the influence of surface properties on the distribution of the products and on the activity of catalysts, the surface chemistry of activated carbon AC₀ was modified by different chemical and thermal treatments. The rhodium and gold catalysts prepared on the acid support are practically inactive. Rhodium and gold catalysts prepared in the basic support, initially equally or more active than catalysts prepared in the original support, deactivates after some time. The selectivity was not significantly changed. The best results were obtained with support AC₀.

In general, gold and rhodium catalysts were found to be more selective to dihydroxyacetone than to glyceric acid. With this catalyst, a more than 50% glycerol conversion was attained after 5 h of reaction with a selectivity to the desired products near 75%. Rhodium catalysts were found to be more active and more selective than the gold catalysts prepared.

The results obtained in this work with the rhodium catalyst found no precedent in the literature.

Keywords: glycerol, oxidation, catalysis, dihydroxyacetone, glyceric acid

Índice

Índice de Figuras.....	vi
Índice de Tabelas	viii
Glossário	ix
1 Introdução.....	1
1.1 Glicerol	1
1.2 Produção industrial	2
1.2.1 Glicerol: subproduto do biodiesel	2
1.3 Utilizações tradicionais do glicerol.....	4
1.4 Do glicerol aos produtos de alto valor acrescentado	5
1.4.1 Glicerol: molécula plataforma	5
1.4.2 Oxidação do glicerol.....	8
1.4.2.1 Produtos de oxidação catalítica selectiva	8
1.4.2.2 Estado da arte	9
1.5 Carvão Activado	12
1.6 Contributos do trabalho.....	12
1.7 Organização da tese	13
2 Métodos experimentais.....	14
2.1 Preparação dos catalisadores	14
2.1.1 Modificações da química superficial do carvão activado.....	14
2.1.1.1 Oxidação em fase líquida: AC ₁	14
2.1.1.2 Tratamento térmico: AC ₂	15
2.1.2 Impregnação da fase metálica	15
2.1.2.1 Impregnação incipiente	15
2.1.2.2 Método coloidal: sol-gel.....	16
2.1.3 Calcinação e redução.....	17
2.2 Técnicas de caracterização dos suportes e dos catalisadores.....	17

2.2.1	Adsorção de N ₂ a 77K	18
2.2.2	Ponto de Carga Zero (pHpzc).....	18
2.2.3	Dessorção a Temperatura Programada (TPD)	19
2.2.4	Redução a Temperatura Programada (TPR)	19
2.2.5	Quimissorção de hidrogénio	19
2.2.6	Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM)	20
2.3	Oxidação catalítica do glicerol e análise dos produtos.....	20
2.3.1	Sistema reaccional	20
2.3.2	Sistema de análise	21
3	Resultados e Discussão	23
3.1	Caracterização dos suportes e dos catalisadores.....	23
3.1.1	Adsorção de N ₂ a 77K	23
3.1.2	Dessorção a Temperatura Programada (TPD)	24
3.1.3	Ponto de Carga Zero (pHpzc).....	26
3.1.4	Redução a Temperatura Programada (TPR)	27
3.1.5	Quimissorção de hidrogénio e Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM).....	28
3.2	Oxidação catalítica do glicerol.....	33
3.2.1	Ensaio preliminares.....	34
3.2.2	Catalisadores de paládio	36
3.2.3	Catalisadores de ródio.....	38
3.2.4	Catalisadores de ouro	42
3.2.5	Comparação entre os catalisadores de ouro e de ródio	45
4	Conclusões.....	47
	Referências	49
Anexo A	Esquema do sistema de reacção	51
Anexo B	Curvas de calibração	52
Anexo C	Determinação do pHpzc.....	55

Índice de Figuras

Figura 1 - Estrutura do glicerol	1
Figura 2 - Reacção de transesterificação.....	3
Figura 3 - Produção mundial de biodiesel e estimativas [8]	3
Figura 4 - Utilização da glicerina (adaptado de [1])	5
Figura 5 - Glicerol como plataforma de produtos químicos funcionais [1].	6
Figura 6 - Produtos de oxidação do glicerol (adaptado de [22]).	8
Figura 7 - Instalação experimental utilizada nos ensaios de oxidação catalítica do glicerol ...	21
Figura 8 - Isotérmicas de adsorção de N ₂ a 77 K obtidas para os vários suportes e para o catalisador 1% Pt/AC ₁	23
Figura 9 - Espectros de TPD (CO e CO ₂) dos suportes utilizados no trabalho	25
Figura 10 - Perfis de hidrogénio para os vários catalisadores e o suporte AC ₀ nos ensaios de TPR.....	27
Figura 11 - Micrografias TEM dos catalisadores 1% Rh/AC ₀ (a), 1% Rh/AC ₂ (b) e 2% Rh/AC ₀ (c). 30	
Figura 12 - Micrografia TEM do catalisador 1% Rh/AC ₁ (à esquerda) e respectivo histograma da distribuição de tamanhos de partículas (à direita)	31
Figura 13 - Micrografia TEM do catalisador 1% Au/AC ₀	31
Figura 14 - Micrografia TEM do catalisador 1% Au _c /AC ₀ (à esquerda) e respectivo histograma da distribuição de tamanhos de partículas (à direita)	32
Figura 15 - Micrografia TEM do catalisador 1% Au _c /AC ₁ (à esquerda) e respectivo histograma da distribuição de tamanhos de partículas (à direita).	32
Figura 16 - Micrografia TEM do catalisador 1% Au _c /AC ₂ (à esquerda) e respectivo histograma da distribuição de tamanhos de partículas (à direita).	33
Figura 17 - Micrografia TEM do catalisador 0,8% Au _{ref} /C (à esquerda) e respectivo histograma da distribuição de tamanhos de partículas (à direita).	33
Figura 18 - Conversões de glicerol obtidas ao fim de 3 e 5 h para vários catalisadores.....	35
Figura 19 - Conversões de glicerol obtidas ao fim de 3 e 5 h para vários catalisadores de paládio.	37
Figura 20 - Selectividades obtidas para os catalisadores de paládio ao fim de 5 h de reacção	37

Figura 21 - Curvas de conversão de glicerol usando catalisadores de Rh/AC ₀	38
Figura 22 - Selectividades de vários compostos ao longo do tempo obtidos com o catalisador 1% Rh/AC ₀ (2).....	39
Figura 23 - Influência do suporte na reacção de oxidação do glicerol para catalisadores de ródio	41
Figura 24 - Influência do teor metálico na conversão do glicerol para os catalisadores Rh/AC ₀	42
Figura 25 - Influência do suporte na reacção de oxidação do glicerol para catalisadores de ouro e comparação com um catalisador de referência (Gold Council)	43
Figura 26 - Selectividades obtidas para os catalisadores de ouro preparados pelo método coloidal e para o catalisador de referência ao fim de 5 h de reacção	45
Figura 27 - Influência do metal e do suporte na conversão do glicerol	46
Figura 28 - Influência do metal e do suporte nas selectividades dos produtos principais ao fim de 5 h.....	46
Figura A.1 - Esquema do sistema reaccional.....	51
Figura B.1 - Curva de calibração para o glicerol (Detector RI).....	52
Figura B.2 - Curvas de calibração para a dihidroxiacetona e o ácido glicérico (Detector RI) ..	52
Figura B.3 - Curvas de calibração para o ácido oxálico e o gliceraldeído (Detector RI)	53
Figura B.4 - Curvas de calibração para a dihidroxiacetona e o ácido glicérico (Detector UV) .	53
Figura B.5 - Curvas de calibração para o ácido oxálico, o ácido tartrónico e o gliceraldeído (Detector UV)	54
Figura C.1 - Determinação dos valores de pH _{pzc} dos diferentes suportes	55

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Precursores e solventes usados na preparação dos diversos catalisadores.....	16
Tabela 2 - Valores de pH das soluções de NaCl preparadas segundo o tipo de suporte para a determinação do pH _{pzc}	18
Tabela 3 - Caracterização textural dos suportes e de um dos catalisadores pelos métodos BET e t.....	24
Tabela 4 - Temperaturas características de decomposição dos grupos funcionais em carvões activados observados por ensaios de TPD ([40])	26
Tabela 5 - Valores de pH _{pzc} dos vários suportes.....	26
Tabela 6- Valores de dispersão e diâmetro das partículas dos catalisadores obtidos por quimissorção de H ₂ e TEM.	29
Tabela 7 - Selectividades obtidas para os catalisadores de ródio ao fim de 5 h de reacção ...	41
Tabela 8 - Selectividade em ácido oxálico e ácido tartrónico para os vários catalisadores de ouro, ao fim de 5 h.....	44

Glossário

Lista de Siglas

OXAL	Ácido oxálico
pHpzc	pH no ponto de carga nula
TART	Ácido tartrónico
TEM	Microscopia Electrónica de Transmissão
TPD	Dessorção a Temperatura Programada
TPR	Redução a Temperatura Programada

1 Introdução

1.1 Glicerol

O glicerol, conhecido também como 1,2,3-propanotriol, é uma molécula orgânica pertencente à família dos álcoois [1]. Foi descoberto pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele em 1779, que o extraiu de uma mistura aquecida contendo azeite de oliva no decorrer de estudos sobre saponificação [2]. Obteve o mesmo líquido incolor e viscoso quer usando óleo de amêndoa quer gordura de porco, demonstrando que o composto estava presente tanto em gorduras animais como em óleos vegetais. Formalizou assim a descoberta de que os óleos e gorduras naturais contêm o que chamamos hoje de glicerol. Depois de provar o composto e verificar o seu sabor doce, chamou-lhe “ölsüß”, o doce princípio dos óleos que ficou conhecido como o doce princípio de Sheele. Esta descoberta não teve, no entanto, qualquer impacto nem a nível da investigação científica nem da indústria e só em 1811 é que o nome “glicerol” foi atribuído ao álcool pelo químico Michel Eugene Chevreul [2]. Somente em 1855 é que Charles-Adolphe Würtz propôs a fórmula correcta do glicerol [3] cuja estrutura contém três carbonos e três hidroxilos e é apresentada na Figura 1. Hoje em dia, o termo glicerol aplica-se ao composto puro 1,2,3-propanotriol, enquanto que o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais que contêm normalmente quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol, apesar das duas palavras serem regularmente usadas indiferentemente [3].

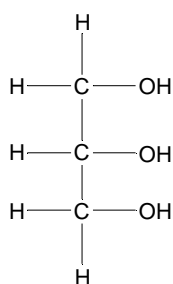


Figura 1 - Estrutura do glicerol

Este álcool com três grupos hidroxilos é um importante intermediário no metabolismo dos organismos vivos, sendo encontrado naturalmente na forma combinada, formando glicerídeos em gorduras animais, gorduras vegetais e óleos [4]. É um líquido incolor, viscoso,

higroscópico, de sabor doce, inodoro e não tóxico para além de ser solúvel na água e facilmente biodegradável [5].

1.2 Produção industrial

O glicerol é passível de ser produzido tanto por via química como fermentativa. Algumas espécies de leveduras têm metabolismos que levam à formação deste composto [6]. O processo microbiológico é no entanto de baixo rendimento em relação ao processo químico, além de haver dificuldade na extracção e purificação do produto dos caldos fermentativos. Hoje em dia, a sua produção propositada por este tipo de processos não é significativa tendo em conta a existência de várias fontes de glicerol, principalmente resultantes do processamento de óleos e gorduras.

O glicerol é obtido como subproduto em três processos distintos: manufactura de sabão, produção de ácidos gordos, produção de ésteres gordos. Também pode ser sintetizado a partir de óxido de propileno [4]. O glicerol pode assim ser recuperado como um subproduto quando os óleos são saponificados no processo de fabricação industrial de sabão. Constitui igualmente o maior subproduto de valor acrescentado nas reacções de transesterificação que ocorrem durante os processos de síntese oleoquímica e de biodiesel. Como tal, a produção de glicerina tem principalmente lugar em países onde as indústrias oleoquímicas têm um peso significativo, tais como os Estados Unidos, o Japão, a Europa e o Sudeste Asiático. Os Estados Unidos, o Japão e mais recentemente a China são os maiores importadores de glicerina enquanto a Europa e o Sudeste Asiático dominam as exportações [3].

1.2.1 Glicerol: subproduto do biodiesel

A crescente preocupação com o aquecimento global neste início do século leva a inúmeras discussões sobre fontes de energia. O uso de matérias-primas renováveis tornou-se essencial para o desenvolvimento sustentável da sociedade. Nesse sentido, ao longo da última década, o biodiesel emergiu como combustível promissor. É possível usá-lo como aditivo do gasóleo de origem fóssil, diminuindo o teor de enxofre [7].

O biodiesel constitui o produto de uma reacção química entre um óleo ou gordura vegetal ou animal e um álcool simples (sendo o mais usado o metanol) na presença de um catalisador

(sendo o mais comum o hidróxido de sódio). Este processo, esquematizado na Figura 2, é denominado transesterificação e leva à formação de ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) e glicerol como principal subproduto.

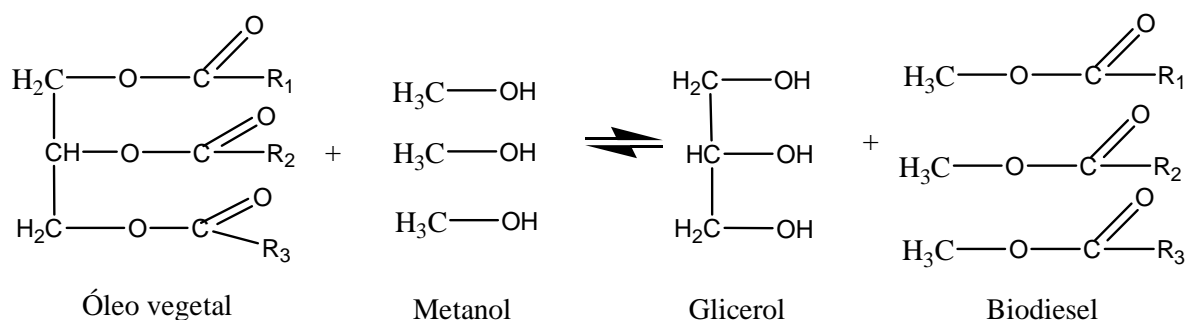


Figura 2 - Reacção de transesterificação

O glicerol é produzido a níveis que rondam os 10% do óleo ou gordura, produzindo-se aproximadamente uma tonelada de glicerol por cada dez toneladas de biodiesel. Os incentivos recentes à produção de biodiesel, tanto nos Estados Unidos como na Europa, estão cada vez mais a conduzir à saturação do mercado com glicerol (Figura 3) [4].

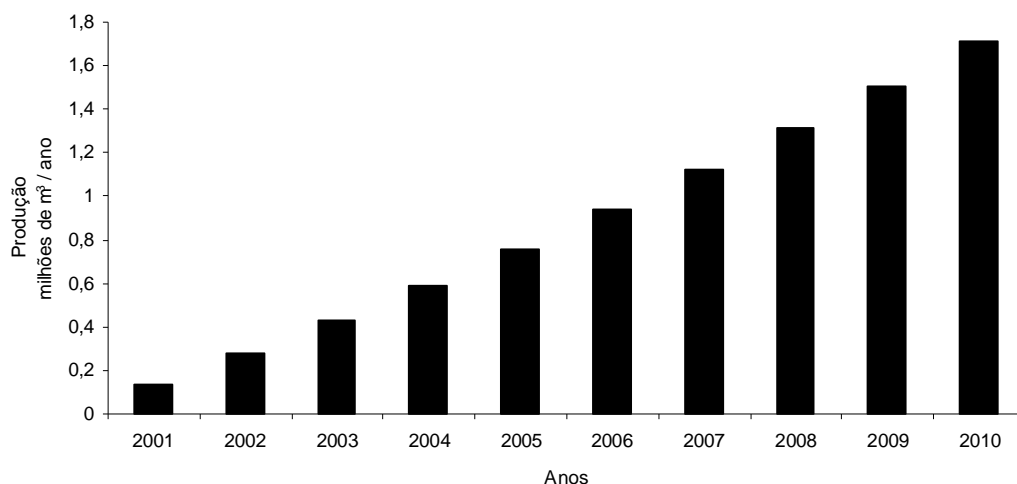


Figura 3 - Produção mundial de biodiesel e estimativas [8]

Uma recente Directiva Europeia promove o uso de biocombustíveis nos transportes com um objectivo de 5,75% de quota do mercado para os finais de 2010 [9]. Se a meta for atingida, a procura de biodiesel pode aumentar para 10 milhões de toneladas por ano, o que corresponde

a 1 milhão de toneladas de glicerol [4]. Em consequência, o preço do glicerol também é substancialmente influenciado: na gama de 1000 a 1300 € por tonelada entre 2000 e 2003, diminuiu para 500 a 700 € por tonelada entre 2004 e 2006 [2].

Este cenário indica que a viabilização comercial de biodiesel deve obrigatoriamente passar pelo consumo da quantidade extra de glicerina. O aumento da produção deste novo combustível só poderá ser economicamente viável se forem encontradas novas aplicações e novos mercados para o glicerol produzido. De facto, apesar da glicerina ter dezenas de aplicações, as quantidades disponíveis são tais que o mercado actual já não tem capacidade para absorver este excedente. Torna-se assim cada vez mais importante encontrar formas de valorizar este composto. Seguidamente são apresentadas algumas das principais utilizações tradicionais do glicerol.

1.3 Utilizações tradicionais do glicerol

O primeiro uso técnico do glicerol data de 1866, ano onde começou a ser empregue para a produção de nitroglicerol também designado por trinitrato de glicerol. Este composto explosivo é obtido por nitrção do glicerol. No entanto, a ocorrência de explosões acidentais era um obstáculo demasiadamente grande, o que acabou por levar à redução do seu uso e à procura de alternativas. A dinamite forma-se quando o nitroglicerol é adsorvido em terra de diatomáceas (dióxido de silício em pó), permitindo o seu manuseamento em maior segurança. É usada como explosivo, para a construção de túneis, canais e caminhos de ferro, por exemplo. Só para a construção do canal de Panamá foram necessárias 27 000 toneladas de dinamite [2].

Actualmente já existe um grande número de aplicações para o glicerol como pode ser observado na Figura 4. É normalmente usado directamente ou então com simples modificações estruturais básicas para servir de aditivo a materiais [1]. É empregue em ramos muito diversificados tais como alimentos, bebidas, tabaco, fármacos, cosméticos, produtos de cuidado pessoal, resinas sintéticas, etc. É de notar que as maiores utilizações do glicerol são no sector de cuidados pessoais (cosmética) e na indústria farmacêutica.

Na indústria alimentar é utilizado como aditivo devido às suas funções estabilizantes, antioxidantes, sequestrantes, emulsionantes, humectantes e adoçantes [10].

A nível farmacêutico, a sua aplicação deve-se essencialmente à sua alta viscosidade, o que permite a sua utilização em xaropes. É também usado em supositórios, expectorantes, pastas de dentes e enxaguatórios bucais [11].

O glicerol é ainda empregue para a produção de resinas, ésteres e poliésteres, devido à sua reactividade polifuncional, e como lubrificante na indústria têxtil. É também de grande importância no processamento do tabaco, pois ajuda a manter a humidade, prevenindo a secagem deste produto, além de poder ser usado para a obtenção de compostos solúveis em água, não tóxicos e pouco inflamáveis [11].

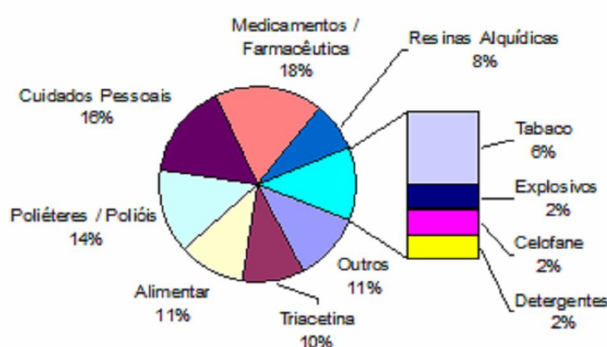


Figura 4 - Utilização da glicerina (adaptado de [1])

O mercado mundial do glicerol encontra-se no entanto desequilibrado: a disponibilidade é muito superior à procura. Apesar desta ter aumentado no sector dos cuidados pessoais devido à crescente preocupação dos consumidores em usarem produtos naturais e amigos do ambiente, a grande maioria dos mercados já se encontra numa fase relativamente madura [2]. Sendo pouco provável a expansão de mercados existentes, a absorção do excesso de glicerol só poderá ser feita através da identificação de novas aplicações e desenvolvimento de novos produtos. Assim, torna-se urgente a necessidade de investigação sobre a produção e a aplicação de derivados do glicerol.

1.4 Do glicerol aos produtos de alto valor acrescentado

1.4.1 Glicerol: molécula plataforma

No passado, a produção de compostos químicos complexos a partir de glicerol era demasiadamente cara. Tendo o seu preço vindo a diminuir, novos mercados têm a oportunidade de se desenvolverem.

A conversão do glicerol em produtos químicos de alto valor acrescentado tem recebido especial atenção nos últimos anos dado o elevado interesse industrial. Na Figura 5 são apresentados alguns desses derivados. O glicerol é uma molécula altamente funcionalizada a partir da qual se pode obter um elevado número de produtos. Foi recentemente considerado um dos doze compostos derivados da biomassa com potencial para serem *building blocks* nas futuras biorefinarias [12]. De facto, a sua estrutura multifuncional pode ser explorada para a transformar em diversas moléculas úteis. É passível de sofrer diversas reacções tais como oxidações químicas e bioquímicas, reduções, clivagem de ligações e polimerizações, resultando em compostos químicos de interesse comercial. Esterificação, eterificação, oxidação, redução, aminação, halogenação, fosforilação e nitração são assim algumas das numerosas vias que permitem a modificação do glicerol [2, 4]. As reacções podem dar-se segundo várias vias reaccionais e levar a uma mistura de produtos. O desafio consiste em encontrar catalisadores altamente activos e que também sejam selectivos para o produto desejado, conduzindo-se as reacções a condições operatórias vantajosas (por exemplo, temperaturas e pressões moderadas).

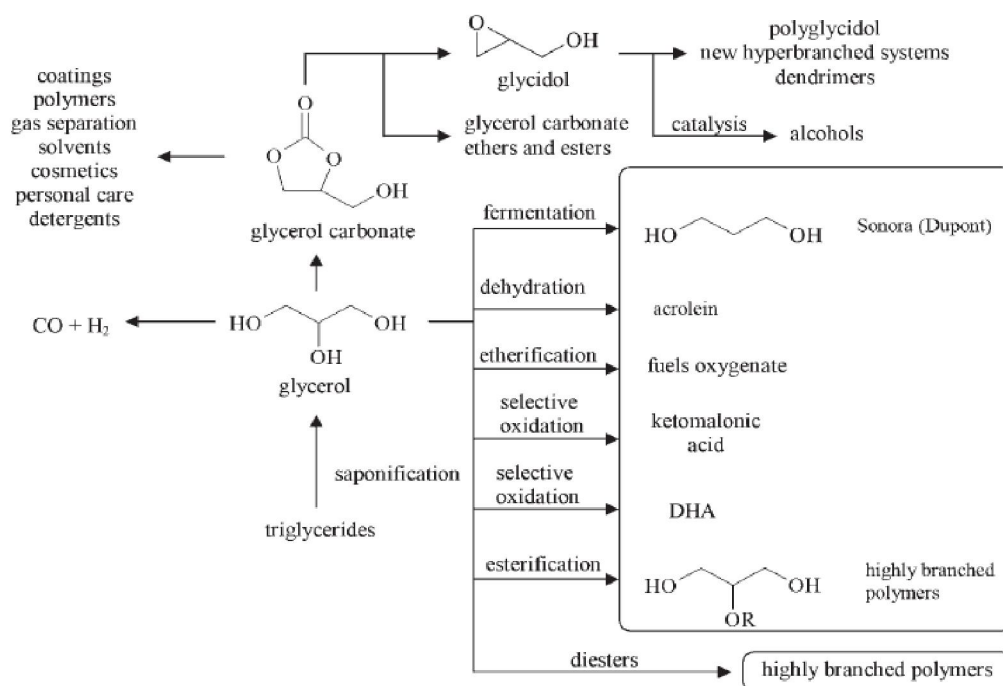


Figura 5 - Glicerol como plataforma de produtos químicos funcionais [1].

Apresentam-se brevemente de seguida algumas formas de obtenção de produtos importantes a nível comercial.

Na indústria petroquímica, umas das principais utilizações de derivados do glicerol é enquanto aditivo para combustíveis. A glicerina não pode ser adicionada directamente ao combustível uma vez que polimeriza a altas temperaturas, obstruindo o motor, além de ser parcialmente oxidada a acroleína, que é tóxica [1]. Uma reacção de eterificação do glicerol é necessária de forma a obter butil-éteres que podem ser adicionados ao diesel, ao biodiesel e à mistura deles, de forma a reduzir as emissões de partículas [13]. Estes compostos são sintetizados a partir do glicerol usando catalisadores ácidos. O rendimento pode ser maximizado quando a reacção é realizada num sistema de duas fases, sendo uma delas uma fase polar rica em glicerol (contendo o catalisador ácido) e a outra uma fase rica em olefina, permitindo assim a separação imediata do éter [14].

A desidratação do glicerol na presença de catalisadores sólidos ácidos leva à formação de acroleína, intermediário versátil largamente usado na indústria química para a produção de ésteres de ácido acrílico, polímeros super absorventes e detergentes. Este processo não se revelou, até agora, economicamente viável [15].

A conversão do glicerol em propileno glicol (1,2-propanodiol) começou recentemente a ser usada de forma a obter um produto (70% propileno glicol e 30% glicerol) usado como anticongelante. O método é baseado numa hidrogenólise, o que corresponde a uma desidratação do glicerol seguida de uma hidrogenação na presença de um catalisador de cobre e crómio (CuCr_2O_4) a 200°C e a uma pressão inferior a 150 bar com uma destilação reactiva acoplada. Este processo tem um custo significativamente inferior quando comparado com o método tradicional de obtenção de propileno glicol a partir de petróleo e tem a grande vantagem de poder ser realizado no próprio local de produção de glicerol (por exemplo, indústria de biodiesel) [16].

O glicerol pode ainda ser usado como matéria-prima num processo fermentativo que permite obter 1,3-propanodiol, componente de polímeros usados na indústria têxtil [17, 18].

Uma outra aplicação importante e de especial interesse é o processo de reforming no qual o glicerol em fase aquosa é convertido em hidrogénio e monóxido de carbono usando catalisadores de platina e temperaturas na gama de $225\text{--}300^\circ\text{C}$. O gás de síntese produzido tem uma razão H_2/CO entre 1,0 e 1,6 e pode ser seguidamente usado no processo de síntese de Fisher-Tropsch para obter hidrocarbonetos líquidos. A formação de gás de síntese é crucial para o futuro das biorefinarias uma vez que pode ser usado como fonte de combustível [19,20].

A epícloridrina é um composto químico empregue na produção de resinas epóxis, e comercialmente sintetizada a partir de glicerol através de uma reacção catalítica com HCl seguida pela dehidroclorinação com NaOH [3].

A carboxilação do glicerol permite obter o carbonato de glicerina, material relativamente recente na indústria química, utilizado como solvente, aditivo, monómero e intermediário químico. Pode ser preparado pela reacção de glicerol tanto com dimetilcarbonato como com ureia na presença de CO_2 ou catalisada por lipases [3].

A oxidação do glicerol leva à formação de um grande leque de produtos de maior ou menor interesse comercial. Este trabalho centra-se na reacção de oxidação catalítica selectiva deste álcool.

1.4.2 Oxidação do glicerol

1.4.2.1 Produtos de oxidação catalítica selectiva

O glicerol é uma molécula altamente funcionalizada, em comparação com os hidrocarbonetos. É vantajoso usá-lo como matéria-prima para a produção de derivados valiosos. A grande maioria dos derivados obtidos da oxidação do glicerol tem um elevado valor prático. No entanto, o facto deste álcool possuir três grupos hidroxilos com reactividades similares, torna as oxidações selectivas de difícil controlo [21]. Na Figura 6 apresentam-se os compostos oxigenados derivados do glicerol.

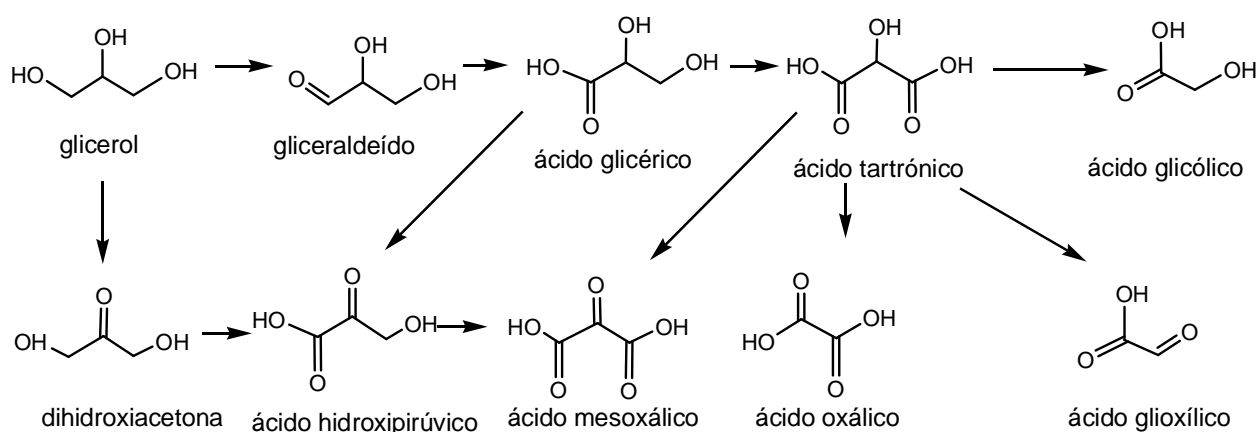


Figura 6 - Produtos de oxidação do glicerol (adaptado de [22]).

A oxidação do grupo hidroxilo primário leva à formação de gliceraldeído e de ácido glicérico, entre outros produtos, enquanto que a oxidação do segundo grupo permite a formação de dihidroxiacetona.

A maior parte destes produtos são de grande interesse comercial. Por exemplo, o mercado mundial da dihidroxiacetona está avaliado em 1800 toneladas/ano [3]. A dihidroxiacetona é o ingrediente activo nos cremes de auto bronzamento nos quais está presente em concentrações de 3% a 5% [23]. Além da sua utilização no sector dos cosméticos, este composto é também usado como monómero para a produção de biomateriais poliméricos [24]. Por outro lado, através da oxidação do grupo primário hidroxilo produz-se gliceraldeído, um intermediário no metabolismo de carboidratos. A oxidação subsequente deste composto permite a formação de ácidos carboxílicos como o ácido glicérico, o ácido tartrónico e o ácido oxálico. Estes ácidos são principalmente convertidos em polímeros e emulsionantes biodegradáveis. Além destas aplicações, o ácido glicérico pode ser usado a nível farmacêutico no tratamento de problemas cutâneos [25, 26].

A oxidação selectiva do glicerol tem sido estudada com relativa profundidade nos últimos anos. A estrutura única do glicerol permite obter estes compostos valiosos através de uma reacção de oxidação catalítica usando agentes oxidantes baratos e “limpos”, tais como o ar ou o oxigénio, constituindo assim uma alternativa amiga do ambiente. A reacção é habitualmente levada a efeito na presença de metais nobres suportados, que actuam como catalisadores.

1.4.2.2 Estado da arte

Como é possível observar na Figura 6, a oxidação do glicerol permite obter uma grande diversidade de produtos. Produtos C_3 como dihidroxiacetona, ácido hidroxipirúvico, ácido mesoxálico, ácido glicérico, gliceraldeído, C_2 como ácido oxálico e C_1 (CO_x) podem ser obtidos simultaneamente. Alguns deles podem converter-se noutros, existindo assim várias vias que permitem obter o mesmo produto. É necessário desenvolver catalisadores que sejam além de activos, bastante selectivos para os produtos desejados. As oxidações parciais são difíceis de controlar e vários tipos de catalisadores já foram testados. Dependendo das condições operatórias (pH, temperatura, razão entre o glicerol e a quantidade de catalisador empregue) e do metal nobre usado, a reacção pode ser orientada segundo uma direcção preferencial. A oxidação catalítica aeróbica já foi investigada para catalisadores metálicos de platina, paládio e mais recentemente ouro, maioritariamente suportados em carvão activado [27-30].

Tendo em conta o elevado ponto de ebulição do glicerol (290 °C à pressão atmosférica), a reacção de oxidação com ar ou oxigénio é conduzida em fase líquida, usando água como solvente.

Os catalisadores de platina têm-se mostrados mais selectivos para a oxidação do álcool primário do que do secundário. O principal produto da oxidação é assim o ácido glicérico (selectividade de 55% a 90% de conversão) com uma baixa quantidade de dihidroxiacetona (selectividade de 12%) [27]. Kimura et al. [31] mostraram que a selectividade deste último composto pode ser aumentada usando em associação com a platina, metais do bloco p da tabela periódica (grupos 13-18), como o bismuto. O método de co-impregnação que permite obter catalisadores Pt-Bi leva a uma selectividade de 37% para a dihidroxiacetona quando a conversão do glicerol é de 75% [27].

O uso de catalisadores de paládio na reacção de oxidação do glicerol foi inicializado pelos grupos de Hutchings e Kimura [28, 31]. Os catalisadores de paládio sob condições básicas mostraram ser altamente selectivos em ácido glicérico (77% a 90% de conversão) enquanto que a selectividade para os outros produtos da reacção (dihidroxiacetona, ácido tartrónico e ácido oxálico) se mantém abaixo dos 10% [27]. Quando comparado com os catalisadores de platina, os de paládio revelam ser mais activos para a oxidação do ácido tartrónico e que leva à formação de ácido mesoxálico [32]. A grande desvantagem destes catalisadores é a sua desactivação ao longo da reacção. Em particular, os catalisadores de platina sofrem envenenamento pelo oxigénio, o que obriga a utilizar condições de baixa pressão parcial de O₂ (uso de ar à pressão atmosférica como oxidante) de forma a limitar a respectiva dissolução na fase aquosa [29].

Os catalisadores de ouro apresentam uma maior resistência ao envenenamento pelo oxigénio [33] e têm desmonstrado serem altamente selectivos para o ácido glicérico, apesar desta característica variar consoante o método de preparação do catalisador usado [29]. Hutchings e col. [34, 35] obtiveram uma selectividade de 100% em ácido glicérico (333K, 3h, 0.3-0.6 MPa de O₂) usando ouro suportado tanto em carvão activado como em grafite. A selectividade neste composto evolui ao longo da reacção, dependendo da conversão: de 100% para uma conversão de 50% diminui para 86% a 72% de conversão de glicerol.

Porta e Prati [29] mostraram recentemente que a técnica de preparação dos catalisadores tem uma importância notória na conversão catalítica e na selectividade da reacção de oxidação do glicerol. Os catalisadores de ouro preparados pelo método coloidal apresentam maior actividade que os obtidos pelo método de impregnação, o que poderá ser explicado pelo menor diâmetro das partículas que se obtêm usando a primeira técnica [36]. Já se verificou que o tamanho das cristalites de ouro influencia grandemente a actividade do

catalisador. Análises por TEM de catalisadores de ouro revelaram que os catalisadores activos tinham partículas com diâmetros compreendidos entre 5 e 25 nm. Estes resultados indicam que poderá haver um tamanho óptimo de partículas. No método coloidal, usando PVA (álcool polivinílico) ou THPC (cloreto tetraquis-hidroximetil-fosfónico) como agentes estabilizadores, obtêm-se partículas de ouro com diâmetro inferior a 10 nm. No entanto, este método leva a catalisadores menos selectivos para a produção do ácido glicérico do que os preparados pelas técnicas convencionais [29].

De forma a melhorar a selectividade e a velocidade de conversão do glicerol foram investigados catalisadores bimetalicos por Bianchi et al. [37]. Os catalisadores bimetalicos de Au-Pd ou Au-Pt são geralmente mais activos e resistentes à desactivação do que os monometalicos [38, 39]. A distribuição dos produtos pode ser controlada usando diferentes métodos de preparação [38].

Os catalisadores monometalicos Pd/C apresentam a sua maior actividade a 50°C. Nessas condições eles têm um melhor desempenho do que os catalisadores de Pt/C, que nem sequer conseguem atingir uma conversão de 100% devido ao envenenamento pelo oxigénio. No entanto, quando a platina é combinada com o ouro, o catalisador obtido é o que apresenta maior actividade quando comparado com todos os outros sistemas catalíticos. O catalisador bimetalico Au-Pd também apresenta um aumento de actividade [37, 39] em relação aos catalisadores monometalicos de Pd ou de Au.

Um meio reaccional alcalino é essencial uma vez que o passo inicial de oxidação corresponde a uma desidrogenação do glicerol seguida da oxidação do intermediário formado. No caso do ouro aquele passo inicial só é realizável nessas condições [39]. Na presença de uma base (a mais usada é NaOH), o ião H^+ é imediatamente removido de um dos grupos hidroxilos primários, formando-se ácido glicérico [32]. Os metais de platina e paládio são activos na oxidação do glicerol mesmo na ausência de base, embora largamente não selectivos. Continua no entanto a ser de difícil explicação o facto da selectividade em ácido glicérico e a formação da ácido tartrónico pela oxidação consecutiva serem muito dependentes da razão glicerol/NaOH.

Além do metal usado, o suporte do catalisador também tem influência no processo. Apesar da sua influência ter sido ainda pouco estudada, já se verificou que materiais diferentes dão resultados diferentes. Por exemplo partículas de ouro suportadas em diversos suportes de carbono (carvão activado, grafite e *carbon black*) e óxidos (TiO_2 , MgO e Al_2O_3) dão origem a catalisadores activos para a reacção de oxidação do glicerol à pressão atmosférica. No entanto, para as mesmas condições reaccionais e tamanho de partículas comparáveis, os suportes de carbono conduzem a catalisadores mais activos. A actividade catalítica não é

unicamente dependente do metal empregue, do tamanho de partículas e das condições de operação; a reacção de oxidação catalítica do glicerol também é sensível à estrutura do suporte [22, 37].

1.5 Carvão Activado

Os materiais de carbono têm inúmeras aplicações em catálise, sendo usados tanto como suportes para a fase activa ou como catalisadores por si só. Na grande maioria dos estudos realizados até à data sobre a oxidação de glicerol, os catalisadores usados têm como suporte carvão activado. O desempenho deste é influenciado não só pela textura porosa mas também pela química superficial. As diferentes proporções de micro, meso e macroporos podem ser controladas de acordo com os procedimentos de activação usados. Por outro lado, a natureza e a concentração dos grupos funcionais situados na superfície do carvão activado têm origem principalmente no método de activação pelo qual foi produzido, mas podem ser alteradas através de tratamento químicos e/ou térmicos adequados. Grupos tais como ácidos e anidridos carboxílicos, carbonilos, fenóis, quinonas e lactonas já foram identificados em superfícies de carvão activado [40]. Até à data, nenhum estudo foi realizado sobre a influência destes grupos quer na preparação dos catalisadores quer na oxidação catalítica selectiva do glicerol. Outra vantagem deste suporte, do ponto de vista económico, é a possibilidade de recuperação do metal pela queima do carvão, o que é evidentemente importante quando são usados metais nobres como catalisadores.

1.6 Contributos do trabalho

Pretende-se contribuir para o desenvolvimento de catalisadores eficientes para o processo de oxidação selectiva do glicerol.

No que respeita à oxidação selectiva, grande parte da informação existente refere-se à utilização de catalisadores de Pt, Pd e, principalmente, Au, suportados em carvão activado. Como a eficiência dos catalisadores depende fortemente da dispersão do metal e como esta se relaciona com as interacções entre o precursor e o suporte, consideraram-se diversos carvões activados com químicas superficiais modificadas mediante tratamentos químicos ou térmicos adequados. No caso dos catalisadores de Au, estudaram-se ainda duas técnicas de preparação, uma vez que o método de impregnação influencia directamente o tamanho das

cristalites. Além dos metais acima referidos, também o irídio e o ródio foram incluídos no estudo, uma vez que não existe informação na literatura sobre o seu comportamento na reacção.

Tendo em conta os desafios económicos e ambientais que enfrentamos, a investigação e a formação avançada na área da síntese de compostos derivados da biomassa deve ser incrementada. Esse é também um objectivo da apresentação deste trabalho.

1.7 Organização da tese

A tese encontra-se dividida em três capítulos principais. Na parte referente aos métodos experimentais (capítulo 2) descrevem-se os procedimentos usados na preparação dos catalisadores, e referem-se as técnicas de caracterização usadas e dão-se pormenores sobre a execução dos ensaios cinéticos de oxidação catalítica do glicerol. Seguidamente, apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos, tanto para a caracterização dos suportes e catalisadores como os que se relacionam com o estudo da sua actividade e selectividade (capítulo 3). Finalmente, as conclusões principais do trabalho são apresentadas no capítulo 4.

2 Métodos experimentais

Este capítulo encontra-se dividido em três partes: na primeira descrevem-se os procedimentos usados na preparação dos catalisadores, na segunda os métodos de caracterização dos suportes e dos catalisadores, e na última os sistemas de reacção e de análise.

2.1 Preparação dos catalisadores

Nesta secção são descritos os procedimentos experimentais usados na preparação dos vários catalisadores posteriormente testados na reacção de oxidação do glicerol. O suporte usado foi o carvão activado comercial NORIT ROX 0.8.

2.1.1 Modificações da química superficial do carvão activado

O carvão activado NORIT ROX 0.8 (amostra AC₀) encontra-se sob a forma de partículas cilíndricas (0,8 mm de diâmetro e 5 mm de comprimento). É produzido comercialmente por activação com vapor de água. Com o carvão AC₀ na sua forma original, foram realizados tratamentos (descritos a seguir) que permitiram obter amostras com propriedades químicas diferentes (AC₁ e AC₂). Todas as amostras foram depois usadas na sua forma moída na etapa de impregnação da fase metálica e nos ensaios de oxidação. Seleccionaram-se para o efeito partículas com tamanho entre 0,1 e 0,3 mm. Desta forma, os problemas de resistência à difusão nos poros aquando da impregnação da fase metálica, são minimizados (distribuição homogénea do metal).

2.1.1.1 Oxidação em fase líquida: AC₁

O carvão activado AC₀ foi submetido a um tratamento oxidativo de modo a modificar a sua química superficial, introduzindo novos grupos funcionais (amostra AC₁). Para tal, foi utilizada uma montagem de extracção "Soxhlet". Introduziram-se 200 mL de HNO₃ 6M num balão de

fundo redondo de 250 mL que foram depois lentamente aquecidos até à temperatura de ebulição. O “Soxhlet” (100 mL) com cerca de 9 g de AC₀ foi ligado ao balão de ebulição e a um condensador. O refluxo foi interrompido após um período de contacto de 3 h. O carvão foi depois retirado, lavado com água destilada até pH neutro, seco numa estufa a 110 °C durante 24 h e colocado num exsiccador para uso posterior.

2.1.1.2 Tratamento térmico: AC₂

A amostra de carvão activado AC₂ foi obtida a partir do carvão funcionalizado AC₁. Cerca de 4 g deste material foram colocados num reactor tubular de sílica, aquecidos a 900 °C sob uma corrente descendente de N₂ (50 Ncm³/min) e mantidos a essa temperatura durante 1 h. A programação de temperatura foi realizada desde a temperatura ambiente até 900 °C a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min. O arrefecimento até à temperatura ambiente (30 °C/min) foi efectuado sob a mesma atmosfera inerte. Foi então alterada a corrente de N₂ para uma corrente de ar (50 Ncm³/min) que se manteve durante 1 h. Este tratamento tem por objectivo a remoção dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão. O forno usado é da Termolab, sendo o controlo de temperatura feito através de um controlador/programador PID Eurotherm 818. Após esse tratamento a amostra foi recolhida e armazenada num exsiccador.

2.1.2 Impregnação da fase metálica

Foram preparados vários catalisadores monometálicos, tanto no suporte comercial original como nas suas formas modificadas. Os métodos usados foram o da impregnação incipiente e o método coloidal (para o ouro).

2.1.2.1 Impregnação incipiente

A impregnação incipiente permite, em princípio, uma distribuição uniforme do precursor metálico sobre o suporte [41].

Pesaram-se e introduziram-se num recipiente apropriado 2 g de carvão activado que foram depois agitados 30 min sob vácuo, num banho ultrasónico, de forma a remover o ar contido

nos poros. Durante esse período de tempo foi pesada a massa desejada de precursor, calculada de forma a obter a quantidade pretendida de metal no catalisador, que se dissolveu depois em 4,4 cm³ de um solvente apropriado (o volume de molhagem dos suportes é de 2,2 cm³/g). A solução foi então adicionada com a ajuda de uma bomba peristáltica, gota-a-gota, ao suporte. A fase de maturação e secagem prosseguiu mais 90 min com o sistema agitado continuamente sob vácuo, num banho ultrasónico. Após esse tempo, o catalisador foi seco brevemente sob vácuo, recolhido, seco numa estufa durante 24 h a 110 °C e armazenado num exsiccador.

A impregnação sob vácuo evita o aprisionamento de bolhas de ar nos poros do suporte. Estas bolhas, quando não eliminadas, provocam nos microporos elevadas pressões por compressão com o líquido de impregnação, podendo conduzir a uma degradação das propriedades mecânicas do suporte do catalisador [42].

Na Tabela 1 são referidos os precursores metálicos usados neste trabalho assim como os respectivos solventes usados.

Tabela 1 - Precursores e solventes usados na preparação dos diversos catalisadores

Fase Activa	Precursor	Solvente
Pd	PdCl ₂	HCl concentrado
Pt	H ₂ PtCl ₂ .6H ₂ O	H ₂ O
Rh	RhCl ₃	H ₂ O
Ir	(NH ₄) ₃ IrCl ₆ .5H ₂ O	H ₂ O
Au	HAuCl ₄ .3H ₂ O	H ₂ O

2.1.2.2 Método coloidal: sol-gel

O método coloidal permite a obtenção de partículas metálicas de diâmetro menor do que a impregnação incipiente [43]. Este método foi usado na preparação de catalisadores de ouro (Au_c). Consiste na preformação de partículas de ouro, depois transferidas para o suporte. As características do sol dependem do agente estabilizador, do agente redutor, do solvente, do precursor e da concentração. Com o objectivo de se obter uma distribuição de tamanho de partículas estreita, o agente estabilizador necessita ter uma boa capacidade de interacção com o ouro (para uma protecção eficaz contra a aglomeração das partículas tanto na solução

como na etapa de suporte), mas também com o suporte (para uma completa fixação do metal contido na solução) [43]. O sistema PVA/ NaBH_4 foi o escolhido neste trabalho.

Pesaram-se 35,1 mg do precursor de ouro, que se introduziram num goblé de 1 L contendo 690 cm^3 de H_2O , colocado sobre uma placa de agitação. Adicionaram-se $1,6 \text{ cm}^3$ de uma solução de PVA (2% em massa) e seguidamente 4 cm^3 de uma solução 0,1 M de NaBH_4 . Nessa altura foi possível observar a formação de um sol vermelho escuro. Adicionaram-se 2 g de carvão activado e manteve-se uma agitação vigorosa até imobilização (entre 2 e 3 dias), identificada pelo desaparecimento completo da cor. A solução foi filtrada e o sólido lavado com água até eliminação dos vestígios de HCl [29]. De forma a confirmar a ausência deste composto, adicionou-se à água de lavagem uma pequena quantidade de AgNO_3 . A não formação de um precipitado branco de AgCl comprovou a remoção total de HCl. O catalisador foi recolhido, seco numa estufa durante 24 h a 110°C e armazenado num exsiccador.

2.1.3 Calcinação e redução

Após a impregnação, foi feito um tratamento térmico em atmosfera de azoto ($50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$). Seguidamente, alterou-se a corrente gasosa inerte para uma corrente de H_2 ($50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$), com o objectivo de activar o catalisador através da redução do metal. No caso do catalisador de ouro preparado pelo método coloidal, as etapas de calcinação e de redução tiveram uma duração de 3 h cada. Para os restantes catalisadores a calcinação teve uma duração de 1 h, enquanto a redução foi feita durante 3 h. A temperatura a que foram realizados estes tratamentos (200°C para os catalisadores preparados pelo método de impregnação incipiente e 350°C para os de Au preparados pelo método coloidal) foi determinada por ensaios de redução a temperatura programada (TPR), cujos resultados são apresentados na secção 3.1.4.

2.2 Técnicas de caracterização dos suportes e dos catalisadores

O comportamento catalítico de um dado material está relacionado com as suas propriedades físico-químicas. Como tal, é necessário proceder à caracterização química, textural e estrutural dos catalisadores, o que se consegue através da combinação de várias técnicas de análise.

Nesta secção descrevem-se brevemente as técnicas de caracterização utilizadas no decorrer deste trabalho.

2.2.1 Adsorção de N₂ a 77K

A interpretação das isotérmicas de adsorção e de dessorção de azoto a 77 K permite caracterizar texturalmente os materiais porosos. Efectuaram-se ensaios para os três suportes e para um dos catalisadores preparados. As isotérmicas foram obtidas num equipamento automático (NOVA 4200e Quantachrome Instruments) controlado por um computador que também faz aquisição e tratamento de dados.

2.2.2 Ponto de Carga Zero (pHpzc)

O carvão activado apresenta um carácter anfotérico. Quando em contacto com soluções aquosas a sua superfície pode ficar carregada positivamente ou negativamente, dependendo do pH da solução e do tipo de grupos funcionais presentes no suporte. O ponto de carga zero é uma medida da acidez ou basicidade total da superfície do material e corresponde ao pH para o qual a carga superficial do sólido é nula. A determinação do pHpzc permite prever as características de adsorção dos diferentes materiais em função da solução impregnante. Assim, se um carvão contactar com uma solução de pH superior ao seu pHpzc, a sua superfície ficará negativamente carregada o que favorece a adsorção de espécies catiónicas; o contrário acontecerá se o pH da solução estiver abaixo do pHpzc do carvão, situação para a qual a adsorção de espécies aniónicas é favorecida.

De forma a determinar o pHpzc, foram preparadas soluções de NaCl 0,01 M com pH variando entre 2 e 11 (ajuste realizado com HCl ou NaOH 0,01 M). Para cada pH inicial foram introduzidos 20 mL de solução em 10 matrizes. Estes correspondiam aos ensaios em branco. Foram ainda colocados em diversos matrizes 50 mg de carvão activado, sendo adicionado a cada um deles 20 mL de solução de pH variando entre 2 e 11 conforme o tipo de suporte (Tabela 2).

Tabela 2 - Valores de pH das soluções de NaCl preparadas segundo o tipo de suporte para a determinação do pHpzc.

Suporte	pH
AC ₀	6, 8, 10
AC ₁	2, 3, 4, 5, 6, 7
AC ₂	5, 6, 7, 8, 9, 10

O pH de equilíbrio foi medido após se ter deixado as soluções em agitação durante 24h. Os valores de pH correspondentes aos ensaios em branco são considerados como pH_{inicial}. O pH_{pzc} é o ponto onde a curva pH_{final} vs pH_{inicial} intersecta a recta pH_{final} = pH_{inicial}

2.2.3 Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

Os ensaios de TPD têm como objectivo a avaliação da natureza dos grupos que definem a química superficial dos carvões utilizados no decorrer do trabalho.

Aproximadamente 150 mg de amostra foram colocadas num reactor de quartzo em U, sendo de seguida aquecida até 1100 °C em 25 Ncm³/min de hélio a 5 °C/min. Os ensaios foram realizados no equipamento AMI-200 (Altamira Instruments). As massas 28 (CO) e 44 (CO₂) foram monitorizadas pelo espectrómetro de massa (Dymaxion 200 amu, Ametek). Além disso, mediram-se também as massas 2 (hidrogénio), 16 (metano) e 18 (água).

2.2.4 Redução a Temperatura Programada (TPR)

Com o objectivo de determinar qual a temperatura de redução adequada a cada catalisador foram realizados ensaios de redução a temperatura programada.

As experiências foram realizadas no equipamento AMI-200 (Altamira Instruments). A amostra (150 mg), colocada num reactor de quartzo em U, foi aquecida a 5 °C/min até 600 °C sob um fluxo de 5% (v/v) de H₂ diluído em He (caudal total de 30 Ncm³/min). O consumo de H₂ foi seguido por espectrometria de massa (Dymaxion 200 amu, Ametek).

2.2.5 Quimissorção de hidrogénio

A quimissorção de hidrogénio é uma técnica que permite obter a dispersão metálica de um catalisador assim como o diâmetro médio das partículas.

Para a realização dos ensaios de quimissorção pelo método dos “pulsos”, foram colocadas num reactor de quartzo em forma de U cerca de 150 mg de catalisador. Este foi seguidamente reduzido *in situ* em atmosfera de H₂. O hidrogénio fisissorvido foi removido e a amostra arrefecida em atmosfera inerte (He). Procedeu-se então a adsorção de H₂ através da injeção de pulsos sucessivos no gás de arraste que passa no leito do catalisador, sendo o seu sinal

seguido por espectrometria de massa à saída (Dymaxion 200 amu, Ametek). A quantidade de gás adsorvida é obtida através da integração da área dos picos correspondente a cada injeção. Quando a área do pico já não varia mais de injeção para injeção, a amostra está saturada. Os ensaios foram realizados na instalação experimental já referida para os ensaios de TPD e TPR. A dispersão metálica e o diâmetro das partículas foram calculados pelo software do equipamento, considerando uma estequiometria de adsorção de Metal/Hidrogénio = 2/1.

2.2.6 Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM)

Alguns catalisadores foram observados por microscopia electrónica de transmissão (TEM). As análises foram obtidas usando o microscópio LEO 906E, operando a 120 kV, do Laboratório da Unidade de Microscopia Electrónica da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD).

2.3 Oxidação catalítica do glicerol e análise dos produtos

2.3.1 Sistema reaccional

As reacções de oxidação foram conduzidas num reactor de alta pressão com aproximadamente 350 mL de capacidade, construído em aço inoxidável. Na Figura 7 apresenta-se uma fotografia da instalação utilizada e no Anexo A um esquema descritivo da mesma.

O reactor é equipado com um termopar, um manómetro, um agitador, uma válvula de segurança e uma saída para amostras. O tubo de recolha da amostra funciona igualmente como filtro de forma a não retirar catalisador do meio reaccional.

Em cada ensaio o reactor foi carregado com 150 mL de solução aquosa de glicerol (0,3 M) e 45 mL de NaOH (2 M). A razão NaOH/glicerol = 2 (mol/mol) permitiu manter um pH de cerca de 12. A massa de catalisador suspenso nessa solução foi de 700 mg, excepto no caso do ouro para o qual a massa empregue foi de 350 mg. De seguida, realizou-se a purga do reactor borbulhando azoto sob agitação contínua com o objectivo de remover o oxigénio dissolvido na solução, após a qual se procedeu ao aquecimento sob agitação constante (1100 rpm) até à temperatura de operação. Uma vez atingida a temperatura desejada (60 °C), o oxigénio foi alimentado ao reactor até se atingir a pressão de 3 bar. O tempo zero da reacção foi

considerado o instante depois do reactor ser purgado 5 vezes com O_2 , de forma a garantir a remoção total de N_2 . A reacção prosseguiu por um período de tempo variável (entre 6 h e 24 h), sendo o meio reaccional mantido agitado a 1100 rpm. No decorrer da reacção, foram-se retirando amostras de 0,75 mL a intervalos de tempo regulares. O aumento de concentração originado pela diminuição do volume reaccional foi, no total, sempre inferior a 10%.



Figura 7 - Instalação experimental utilizada nos ensaios de oxidação catalítica do glicerol

2.3.2 Sistema de análise

A evolução da composição da mistura reaccional foi determinada por análise dos produtos e do reagente não convertido por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) num cromatógrafo Elite LaChrom HITACHI, com detectores de ultravioleta (UV) e de índice de refração (IR). O detector IR é necessário uma vez que o glicerol não é quantificável pelo detector UV (pouco sensível a este composto). O comprimento de onda seleccionado foi de 210 nm. Reagentes e produtos foram separados numa coluna de exclusão iónica (Alltech OA-1000) de 300 mm de comprimento e 6,5 mm de diâmetro interno, sendo a fase estacionária constituída por uma resina polimérica.

No início deste trabalho procedeu-se ao desenvolvimento do método de análise. Estudaram-se diferentes eluentes, concentrações e caudais de forma a obter uma separação eficiente dos

componentes. O eluente escolhido foi uma solução de H_2SO_4 (0,005 M; 0,5 mL/min) e o volume de injeção de 20 μL , permitindo um tempo de análise de 15 minutos por amostra.

As curvas de calibração dos diferentes compostos foram construídas a partir de soluções padrão, observando-se uma resposta linear dos detectores à quantidade injectada, e podem ser consultadas no Anexo B. Os produtos de oxidação que foram quantificados são os seguintes: ácido glicérico, dihidroxiacetona, ácido tartrónico, ácido oxálico e gliceraldeído.

3 Resultados e Discussão

O presente capítulo encontra-se dividido em duas partes. Na primeira são apresentados os resultados de caracterização dos suportes e dos catalisadores propriamente ditos, enquanto a segunda se refere aos resultados obtidos na oxidação do glicerol.

3.1 Caracterização dos suportes e dos catalisadores

3.1.1 Adsorção de N₂ a 77K

De forma a caracterizar texturalmente os materiais utilizados foram realizados ensaios de adsorção e dessorção de N₂ nos vários suportes e no catalisador 1% Pt/AC₁. As isotérmicas de N₂ a 77 K obtidas são apresentadas na Figura 8.

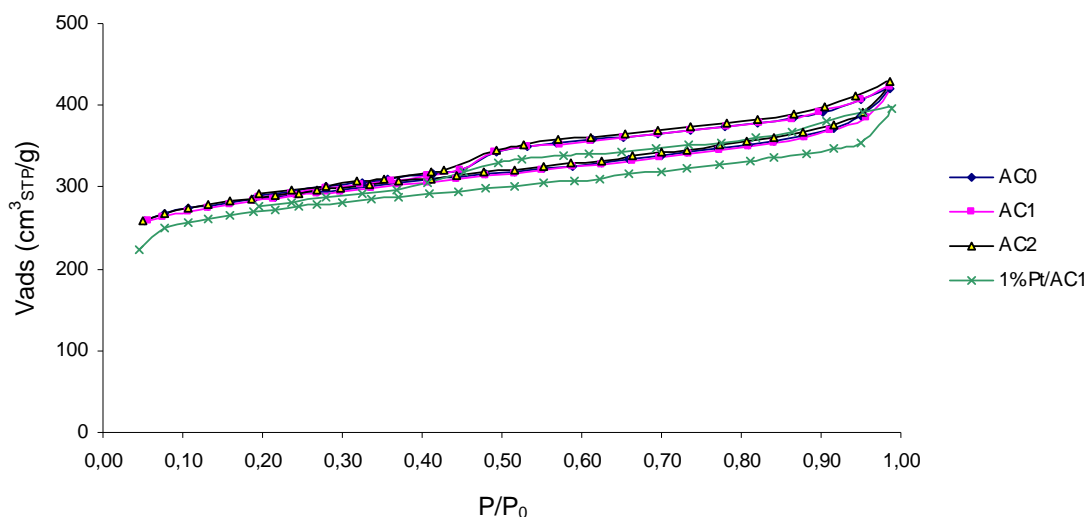


Figura 8 - Isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K obtidas para os vários suportes e para o catalisador 1% Pt/AC₁

As isotérmicas indicam a presença de microporos. Existem também mesoporos, uma vez que as quantidades adsorvidas aumentam gradualmente na região de pressões relativas

intermédias. Não existem diferenças significativas entre as isotérmicas correspondentes aos diferentes suportes. É no entanto de referir que a impregnação do metal provoca uma ligeira diminuição nas quantidades de azoto adsorvidas.

Os dados adquiridos permitiram determinar os volumes de microporos ($V_{\mu\text{poros}}$) e as áreas não microporosas ($S_{\neq\mu\text{poros}}$) dos sólidos em estudo através do método t. A isotérmica padrão usada foi a referida no software do equipamento como apropriada para materiais de carbono. A área específica (S_{BET}) foi obtida pela aplicação do método de BET. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Caracterização textural dos suportes e de um dos catalisadores pelos métodos BET e t.

Suporte	S_{BET} [m^2/g]	$S_{\neq\mu\text{poros}}$ [m^2/g]	$V_{\mu\text{poros}}$ [cm^3/g]
AC ₀	968	228	0,345
AC ₁	961	227	0,342
AC ₂	975	233	0,345
1% Pt/AC ₁	885	208	0,330

Relativamente ao suporte original, o tratamento oxidativo com HNO_3 não alterou significativamente a textura do material. A ligeira diminuição deve-se à presença dos grupos funcionais introduzido pelo tratamento e que possivelmente bloqueiam a entrada de azoto em alguns poros. Após tratamento térmico, a área BET e a área não microporosa aumentaram ligeiramente em relação aos valores do material base AC₀ (1 e 2% respectivamente) devido à remoção de grupos funcionais presentes na superfície do carvão, enquanto o volume de microporos permaneceu inalterado. Observando os resultados do suporte AC₁ e do catalisador 1% Pt/AC₁, pode-se concluir que, apesar de não existir uma diferença acentuada entre as propriedades texturais do catalisador e as do respectivo suporte, a impregnação com o metal diminui a área específica, a área não microporosa e o volume de microporos (8, 8 e 3% respectivamente). Essas pequenas diminuições devem-se à presença da fase metálica.

3.1.2 Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

O tratamento com ácido nítrico a que foi submetido o suporte (amostra AC₁) aumenta a quantidade de oxigénio na superfície por incorporação de grupos funcionais que o contêm,

enquanto os tratamentos térmicos (amostra AC₂) removem esses grupos. O tipo e a quantidade de grupos funcionais presentes nos vários suportes foi avaliado por TPD (Figura 9). Os grupos funcionais presentes na superfície dos vários suportes analisados são identificados pelas temperaturas a que ocorre liberação de CO e/ou CO₂, uma vez que a decomposição de cada grupo ocorre a uma temperatura característica [40] (Tabela 4). Da análise dos espectros de TPD na Figura 9, conclui-se que o tratamento oxidativo aumenta a quantidade de grupos superficiais oxigenados relativamente ao carvão original, o que se traduz pelo aumento de CO e CO₂ libertados. Embora se observe um aumento de todo o tipo de grupos referido na Tabela 4, esse aumento é mais significativo nos ácidos carboxílicos (libertação de CO₂ a baixa temperatura) e nos grupos fenólicos e carbonilo/quinona (libertação de CO a altas temperaturas). No tratamento térmico (amostra AC₂) removem-se praticamente todos os grupos oxigenados da superfície.

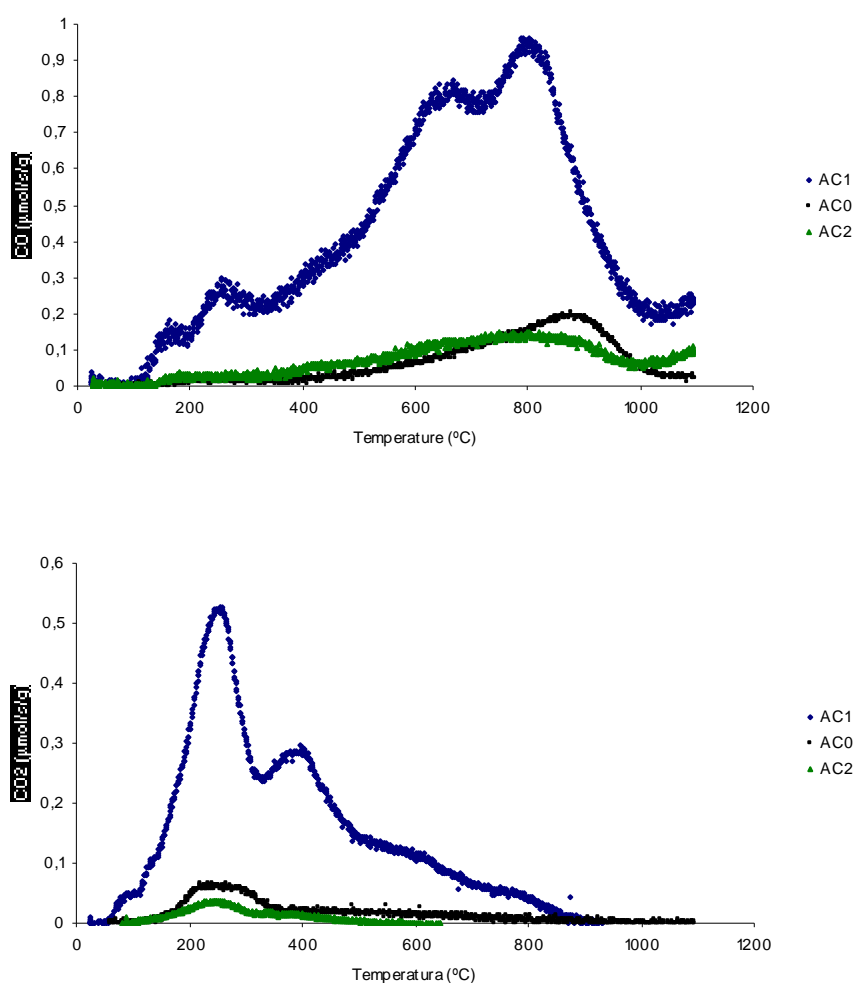


Figura 9 - Espectros de TPD (CO e CO₂) dos suportes utilizados no trabalho

Tabela 4 - Temperaturas características de decomposição dos grupos funcionais em carvões activados observados por ensaios de TPD ([40])

Grupo funcional	Produtos de decomposição	Temperatura de decomposição (°C)
Ácido carboxílico	CO ₂	150 - 450
Anidrido carboxílico	CO + CO ₂	400 - 650
Fenol	CO	600 - 800
Lactona	CO ₂	600 - 800
Carbonilo/Quinona	CO	750 - 1000

3.1.3 Ponto de Carga Zero (pHpzc)

A dispersão final de um catalisador metálico depende de vários factores, entre os quais são importantes a estrutura porosa do suporte, a natureza do precursor metálico, e o tipo e quantidade de grupos funcionais à sua superfície. Factores como o pH da solução impregnante, a natureza aniónica ou catiónica do precursor e o ponto de carga zero do suporte determinam a extensão da interacção precursor metálico - suporte e, consequentemente, a dispersão metálica do catalisador [44]. Dependendo dos tipos de grupos funcionais presentes na superfície do suporte, a incorporação do metal pode ocorrer por adsorção das espécies iónicas em centros ácidos ou básicos ou por reacções dos precursores com a superfície do carvão. Para o primeiro mecanismo, o pHpzc do carvão activado tem um papel importante [45].

Os valores de pHpzc obtidos para os diferentes suportes são apresentados na Tabela 5 e os resultados experimentais podem ser consultados no Anexo C.

Tabela 5 - Valores de pHpzc dos vários suportes.

Suporte	pHpzc
AC ₀	7,9
AC ₁	5,6
AC ₂	8,2

As amostras AC₀ e AC₂ favorecem a interacção com espécies aniónicas, como é o caso do precursor de ouro, desde que as soluções dos precursores sejam neutras ou ácidas.

Como era de esperar da quantidade de oxigénio total libertada por TPD, o tratamento oxidativo conferiu ao suporte (amostra AC₁) características ácidas, pelo que o pHpzc é de 5,6.

O suporte AC₂ tem o pH_{pzc} mais alto devido ao tratamento térmico, que permitiu remover grande parte dos grupos oxigenados (maioritariamente com carácter ácido) presentes à superfície do carvão.

3.1.4 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A temperatura de redução dos catalisadores tem uma grande influência na dispersão final do metal sobre o suporte. Se a activação do catalisador for realizada a temperaturas demasiado altas podem ocorrer fenómenos de sinterização. De forma a saber qual a temperatura de redução apropriada a cada catalisador foram realizados ensaios de redução a temperatura programada (TPR). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 10.

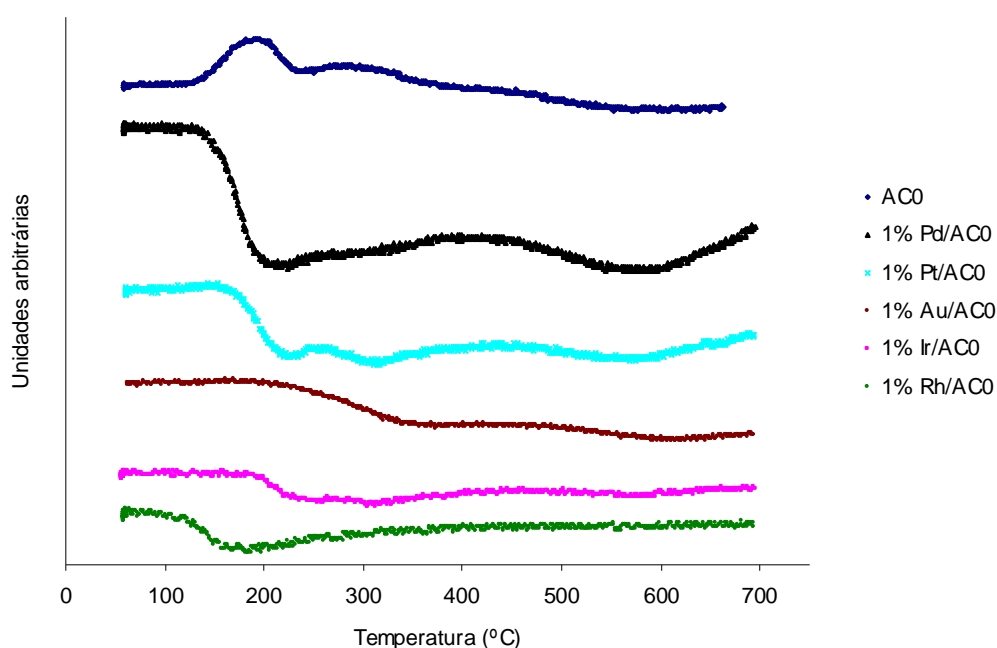


Figura 10 - Perfis de hidrogénio para os vários catalisadores e o suporte AC₀ nos ensaios de TPR

A zona de temperaturas a que os catalisadores sofrem redução é identificada pelo aparecimento de um pico de consumo de hidrogénio no perfil de massa 2 adquirido por espectrometria de massa. Essa região está situada para a maioria dos catalisadores a cerca de 200 °C. O catalisador de ouro apresenta uma temperatura de redução relativamente superior (aproximadamente 350 °C), embora um consumo de hidrogénio já seja visível a 200 °C. No

entanto, para efeitos de comparação, todos os catalisadores foram calcinados e reduzidos a 200 °C, excepto os catalisadores de Au preparados pelo método coloidal cuja redução foi realizada a 350 °C.

3.1.5 Quimissorção de hidrogénio e Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM)

A dispersão metálica (D_M) define-se como a razão entre o número de átomos de metal expostos à superfície e o número total de átomos de metal existentes no catalisador. Para se aproveitar ao máximo a capacidade do metal, o ideal seria que as cristalites metálicas fossem monoatómicas, ou seja que a dispersão fosse 100%. No entanto, durante o processo de preparação dos catalisadores metálicos suportados ocorrem fenómenos de sinterização, o que origina a aglomeração de átomos de metal, aumentando o tamanho das cristalites e diminuindo a dispersão [46].

A dispersão da fase metálica suportada foi avaliada por quimissorção selectiva de hidrogénio (método dos pulsos). O hidrogénio adsorve dissociativamente nas partículas metálicas do catalisador, isto é, são necessários dois átomos metálicos para adsorver uma molécula de H_2 . Sendo assim, admitindo que o H_2 só adsorve nos centros activos metálicos à superfície e conhecendo a fracção mássica de metal, é possível obter a dispersão metálica. Não é possível realizar ensaios de quimissorção para os catalisadores de ouro, uma vez que este metal não adsorve hidrogénio (referência n.d. na Tabela 6). Estes catalisadores foram observados por TEM, assim como os catalisadores de ródio. A nota “n.d.” também aparece na Tabela 6 para os catalisadores que não foram observados por TEM.

Os resultados da dispersão e diâmetro das partículas dos vários catalisadores estudados são apresentados na Tabela 6. As amostras identificadas por 1% Rh/AC₀ (1) e 1% Rh/AC₀ (2) correspondem a dois *batches* do mesmo catalisador.

Verifica-se que existem dois catalisadores cujo diâmetro médio das partículas metálicas obtido por quimissorção é muito superior aos restantes: 1% Pt/AC₀, 1% Ir/AC₀. No caso dos metais de Pt e Ir a impregnação incipiente poderá não ser o método mais adequado para a preparação de catalisadores com dispersão elevada.

Os valores de dispersão metálica apresentados na Tabela 6 e determinados por quimissorção são sobretudo indicadores de valores médios esperados. A determinação precisa da dispersão metálica pelo método de adsorção pode ser influenciada por várias complicações, das quais se

destacam o facto de a adsorção poder não ser quantitativa [47], a variação da estequiometria de adsorção com o tamanho de partícula (especialmente para diâmetros de partículas muito pequenos) [48] e a possibilidade das partículas metálicas não estarem completamente reduzidas [49]. Esta última hipótese poderá ser a justificação dos valores elevados obtidos para os catalisadores de platina e irídio. A temperatura de 200 °C poderá não ter sido suficiente para a redução completa (ver Figura 10).

Tabela 6- Valores de dispersão e diâmetro das partículas dos catalisadores obtidos por quimissorção de H₂ e TEM.

Catalisador	Quimissorção		TEM	
	Dispersão (%)	Diâmetro das partículas (nm)	Dispersão (%)	Diâmetro das partículas (nm)
1% Pd/AC ₀	4,2	28	n.d.	n.d.
1% Pd/AC ₀ C+R 400°C	2,1	53	n.d.	n.d.
5% Pd/AC ₀	42	2,8	n.d.	n.d.
1% Pt/AC ₀	0,2	744	n.d.	n.d.
1% Ir/AC ₀	0,5	214	n.d.	n.d.
1% Rh/AC ₀ (1)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1% Rh/AC ₀ (2)	n.d.	n.d.	> 55	< 2
1% Rh/AC ₁	n.d.	n.d.	23	4,7
1% Rh/AC ₂	n.d.	n.d.	> 55	< 2
2% Rh/AC ₀	n.d.	n.d.	> 55	< 2
0.8% Au/C referência	n.d.	n.d.	5,8	20
1% Au/AC ₀	n.d.	n.d.	2,3	50
1% Au _c /AC ₀	n.d.	n.d.	31	3,8
1% Au _c /AC ₁	n.d.	n.d.	19	6,3
1% Au _c /AC ₂	n.d.	n.d.	48	2,4

A diferença notória entre as dispersões obtidas para os catalisadores de paládio onde somente se alterou o teor de metal (1% Pd/AC₀ e 5% Pd/AC₀) sugere a existência de outra fonte de erro, ainda não completamente identificada, que pode ter a ver com uma avaliação incorrecta desses teores metálicos devido a perdas na preparação das amostras. Não foram realizados ensaios TEM de forma a confirmar estes valores uma vez que estes catalisadores apresentaram uma actividade catalítica baixa (secções 3.2.1 e 3.2.2). É possível no entanto observar que o catalisador denominado como 1% Pd/AC₀ C+R 400 °C, que foi calcinado e

reduzido a 400 °C, apresenta um diâmetro de partícula maior do que o catalisador do mesmo metal calcinado e reduzido a apenas 200 °C (condições definidas pelo ensaio de TPR). Tal pode ser explicado pela ocorrência de fenômenos de sinterização devido à maior temperatura envolvida.

Pelas observações de TEM verificou-se que os catalisadores de ródio apresentam cristalites de dimensões muito reduzidas (Figuras 11 e 12). No caso dos catalisadores 1% Rh/AC₀, 1% Rh/AC₂ e 2% Rh/AC₀ não foi possível observar praticamente nenhuma partícula, o que indica que estas têm maioritariamente dimensões abaixo dos 2 nm (Figura 11). As amostras observadas são amorfas; a temperatura de calcinação e redução foi suficiente para activar o metal (uma vez que estes catalisadores apresentam actividade catalítica (secção 3.2.3)) sem no entanto levar à aglomeração de partículas. O carácter ácido do suporte parece ter uma influência negativa na dispersão metálica. De facto, contrariamente aos sistemas referidos anteriormente, o catalisador 1% Rh/AC₁ apresenta partículas visíveis (Figura 12). Embora as de dimensão entre 2 e 4 nm apresentem uma frequência preponderante, observou-se a existência de uma distribuição de tamanhos de partículas relativamente larga, tendo alguns deles diâmetros superiores a 6 nm.

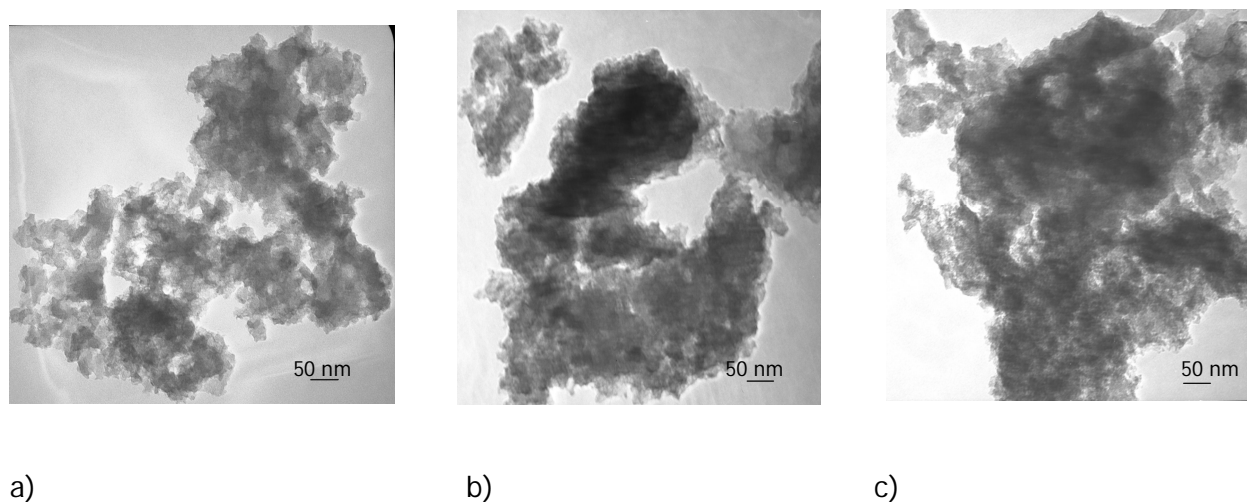


Figura 11 - Micrografias TEM dos catalisadores 1% Rh/AC₀ (a), 1% Rh/AC₂ (b) e 2% Rh/AC₀ (c)

O catalisador de ouro preparado pelo método de impregnação incipiente apresenta uma quantidade mínima de partículas visíveis uma vez que provavelmente não foi completamente reduzido. Na realidade a temperatura de 200 °C (inferior à temperatura de 350 °C indicada como adequada pelos ensaios TPR) parece ser insuficiente para esse objectivo (ver Figura 10). As partículas que se conseguem observar têm um diâmetro muito elevado, da ordem dos 50

nm (Figura 13), comparativamente com as obtidas pela método coloidal e reduzidas a 350 °C (Figura 14).

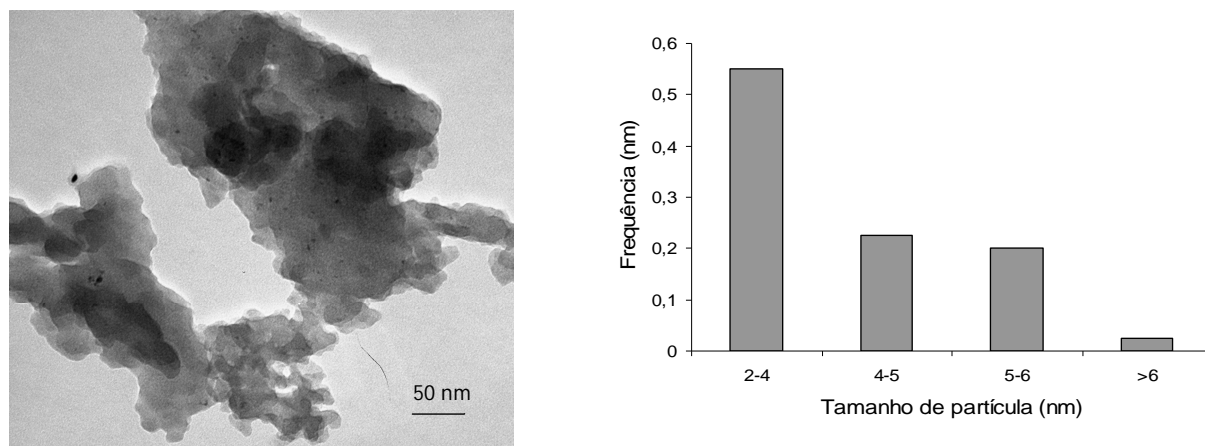


Figura 12 - Micrografia TEM do catalisador 1% Rh/AC₁ (à esquerda) e respectivo histograma da distribuição de tamanhos de partículas (à direita)

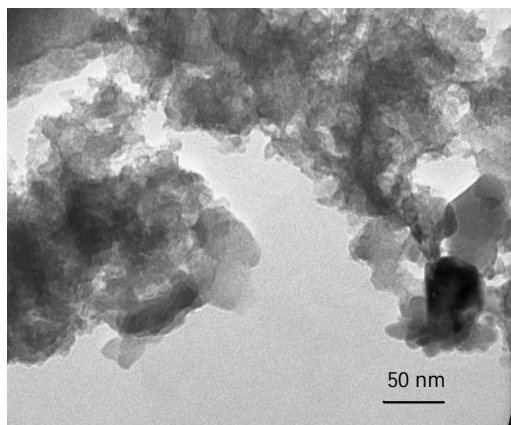


Figura 13 - Micrografia TEM do catalisador 1% Au/AC₀

Verificou-se ainda que os catalisadores de ouro preparados pelo método coloidal (Figuras 14 a 16) apresentam dimensões de cristalites muito reduzidas e, no caso dos catalisadores 1% Au_c/AC₀ e 1% Au_c/AC₂, uma distribuição de tamanho de partículas muito estreitas (Figuras 14 e 16). Tal como foi observado para o catalisador de ródio, o ouro suportado no carvão activado com características ácidas (amostra AC₁) apresenta uma dispersão menor e uma distribuição da tamanhos de partículas mais larga (Figura 15). O suporte básico parece melhorar a dispersão do ouro (Tabela 6).

A ficha de especificações fornecida pelo Gold Council indica que o catalisador de ouro de referência (0,8% Au_{ref}/C) tem um diâmetro médio de partículas de 11 nm. No entanto, as análises TEM efectuadas a este catalisador (ver Figura 17) apontam para um valor um pouco superior (20 nm). A diferença pode dever-se ao facto desta técnica poder originar alguns erros, obtendo-se resultados diferentes conforme a qualidade de amostragem, embora se tenha procurado analisar micrografias representativas.

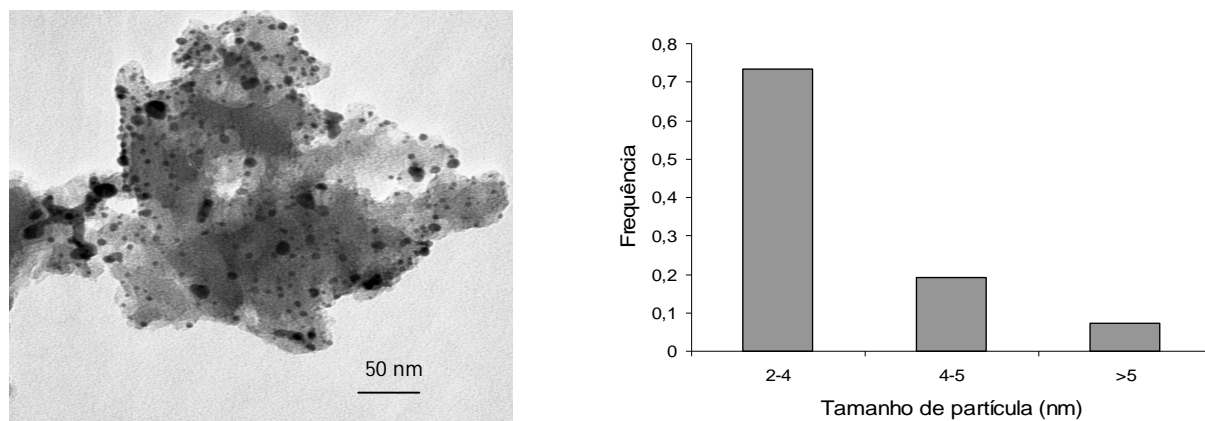


Figura 14 - Micrografia TEM do catalisador 1% Au_C/AC₀ (à esquerda) e respectivo histograma da distribuição de tamanhos de partículas (à direita)

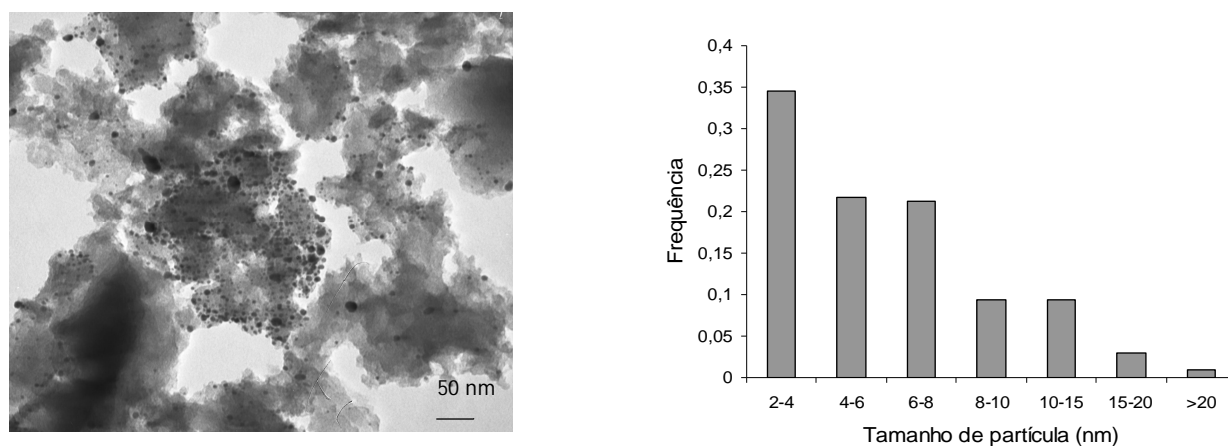


Figura 15 - Micrografia TEM do catalisador 1% Au_C/AC₁ (à esquerda) e respectivo histograma da distribuição de tamanhos de partículas (à direita).

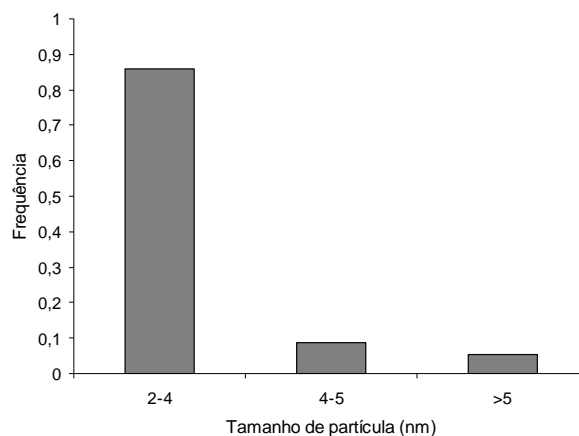
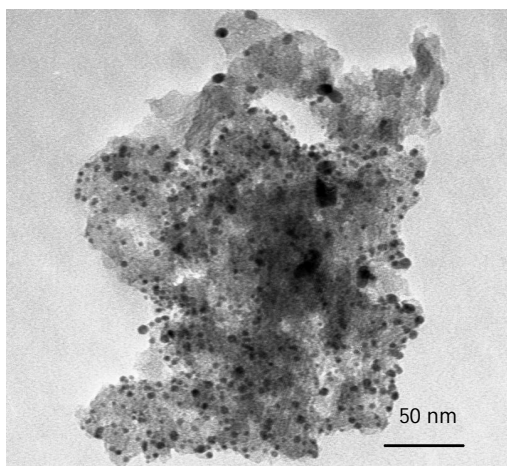


Figura 16 - Micrografia TEM do catalisador 1% Au_c/AC₂ (à esquerda) e respectivo histograma da distribuição de tamanhos de partículas (à direita).

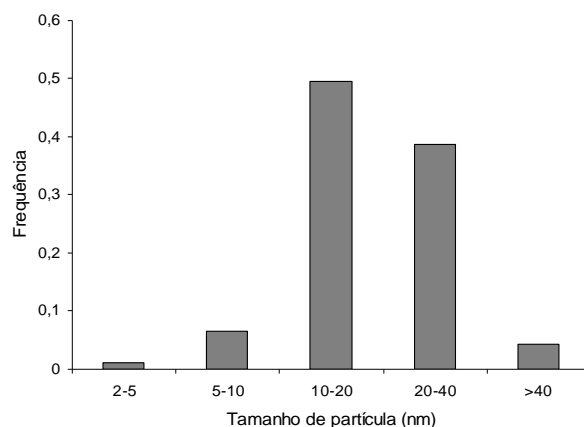
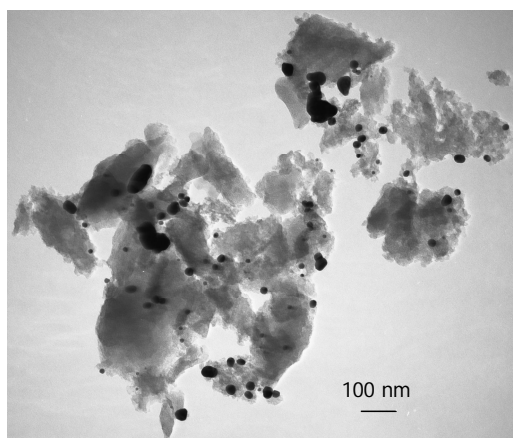


Figura 17 - Micrografia TEM do catalisador 0,8% Au_{ref}/C (à esquerda) e respectivo histograma da distribuição de tamanhos de partículas (à direita).

3.2 Oxidação catalítica do glicerol

De forma a proceder a uma selecção dos catalisadores e saber quais mereciam um estudo mais aprofundado, efectuaram-se ensaios preliminares onde se avaliou a actividade dos vários metais na reacção de oxidação. Após essa selecção, para além da conversão, teve-se em conta a selectividade em alguns produtos de oxidação (ácido glicérico, dihidroxiacetona, ácido tartrónico, ácido oxálico, gliceraldeído), sendo os de principal interesse o ácido glicérico e a dihidroxiacetona. É de referir que as quantidades de gliceraldeído, quando

detectadas, são desprezáveis. Este composto é um intermediário da degradação do glicerol, que provavelmente é oxidado rapidamente a ácido glicérico (ver Figura 6).

Em cada caso, o catalisador favorece uma entre as várias reacções possíveis. Esta propriedade do catalisador designa-se como por selectividade. A selectividade no composto i no tempo t (S_i) é definida como:

$$S_i = \frac{C_i / \nu \cdot C_0}{X} \times 100 \quad (1)$$

onde C_i é a concentração da espécie i no instante t , X a conversão de glicerol no instante t , C_0 a concentração inicial de glicerol e ν corresponde às moles de i produzidas por cada mole de glicerol consumida.

A avaliação da selectividade só tem sentido quando o catalisador é razoavelmente activo. Em todos os ensaios optou-se por apresentar o valor da conversão ao fim de 5 h. Refira-se, no entanto, que para todas as experiências se verificou que ao fim de um tempo relativamente curto as selectividades em ácido glicérico e dihidroxiacetona já não variavam significativamente com a conversão. A título de exemplo, apresenta-se somente mais à frente o resultado da selectividade ao longo do tempo para um único ensaio.

3.2.1 Ensaios preliminares

No início do estudo, foi realizado um ensaio em branco no qual se usou somente o suporte (sem qualquer metal suportado) como catalisador, nas condições definidas para os ensaios de oxidação. Verificou-se, ao fim de 3 h, que o suporte não apresentava actividade catalítica. Num ensaio homogéneo (sem a presença de catalisador e de suporte), nas mesmas condições padrão (ver secção 2.3.1), não se obteve qualquer conversão, concluindo-se assim que a oxidação não catalítica era insuficiente para a oxidação do glicerol.

Com o objectivo de avaliar quais os metais mais activos para a oxidação do glicerol, foram testados diversos catalisadores preparados pelo método da impregnação incipiente, todos suportados no carvão activado Norit ROX 0.8 original (AC_0) e com um teor metálico de 1%. Na Figura 18 pode ser observada a conversão de glicerol ao fim de 3 e 5 h para os diferentes catalisadores testados. O ródio parece ser muito activo na oxidação do glicerol, o catalisador de paládio preparado apresenta uma conversão relativamente baixa, enquanto que os catalisadores de ouro, irídio e platina preparados são praticamente ou totalmente inactivos.

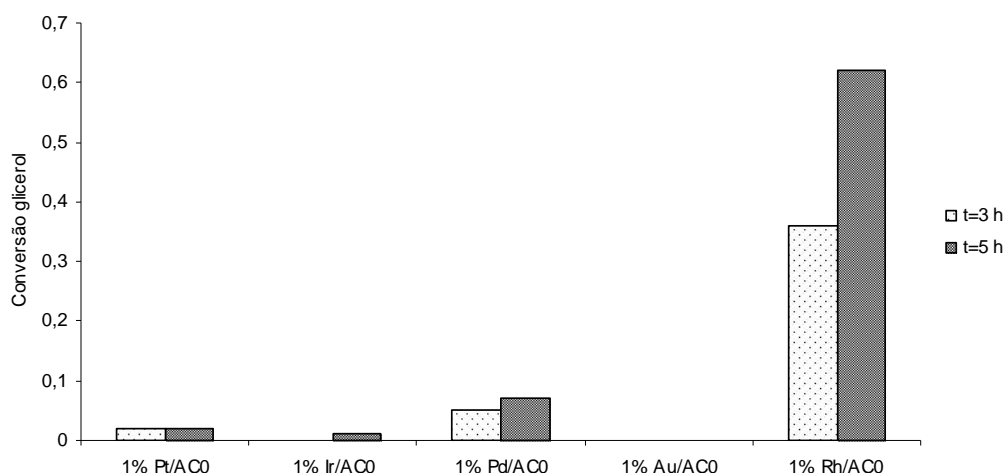


Figura 18 – Conversões de glicerol obtidas ao fim de 3 e 5 h para vários catalisadores.

Os catalisadores de platina, irídio e ouro apresentam dispersões metálicas muito baixas, correspondentes a diâmetros de partículas elevados (744, 214 e 50 nm, respectivamente). Para o caso específico do ouro, já foram realizados vários estudos que indicam que a actividade do catalisador está relacionada com a dimensão das cristalites. Partículas com diâmetros superiores a 25 nm foram referidas como inactivas na oxidação do glicerol [33]. Já se mencionou anteriormente que o processo de activação do metal pode levar à sinterização, especialmente quando as temperaturas de calcinação e redução são elevadas. Através dos ensaios de TPR, observou-se que o pico de redução do ouro se situa à volta de 350 °C; no entanto, o consumo de hidrogénio começa a cerca de 200 °C (Figura 10). De forma a evitar fenómenos de sinterização e facilitar a comparação com os outros catalisadores preparados pelo método de impregnação incipiente, procedeu-se à activação do ouro à temperatura de 200°C. Não foi possível observar praticamente nenhuma partícula metálica nas análises TEM efectuadas ao catalisador 1%Au/AC₀, o que indicia que a temperatura de 200 °C não foi suficiente para reduzir este metal. As poucas partículas observadas tendem a formar, já a esta temperatura, aglomerados de dimensões elevadas (da ordem dos 50 nm). Tendo em conta os resultados obtidos para a platina e para o irídio, a reacção em estudo poderá ser sensível à estrutura das cristalites. Já foi igualmente referido que as baixas actividades obtidas no caso dos catalisadores de Ir e Pt poderá também dever-se a uma redução incompleta destes catalisadores.

Após os ensaios preliminares realizados, escolheram-se como sistemas para estudo mais detalhado os catalisadores de paládio, ródio e ouro.

Existem métodos de preparação que permitem obter partículas metálicas de diâmetro relativamente reduzido. Com esse objectivo, decidiu-se estudar o comportamento de catalisadores de ouro preparados pelo método coloidal.

3.2.2 Catalisadores de paládio

O catalisador de paládio referido no ensaio preliminar, apesar de ser activo, leva a uma conversão de glicerol relativamente baixa (7% ao fim de 5 h). Numa tentativa de conseguir oxidações mais rápidas, preparou-se e testou-se um catalisador com um teor de 5% de paládio. Estudou-se ainda, a influência da temperatura de calcinação e redução, realizando estes tratamentos térmicos a 400 °C em vez de 200 °C (catalisador referido como 1% Pd/AC₀ C+R 400 °C). As conversões obtidas ao fim de 3 e 5 h são apresentadas na Figura 19.

Verificou-se que é possível conseguir melhores actividades aumentando o conteúdo de metal. Assim, a conversão ao fim de 5 h passou de 7%, usando um catalisador com um teor metálico de 1%, para 31% com um catalisador com 5% de paládio. Este aumento não é directamente proporcional ao teor usado. No entanto, observando os resultados de quimissorção obtidos, verifica-se que o catalisador 5% Pd/AC₀ apresenta um diâmetro de partículas muito inferior ao do catalisador 1% Pd/AC₀ (2,8 nm comparativamente com 28 nm), apesar da técnica de impregnação usada ter sido a mesma em ambos os casos. Desta forma, não é possível concluir se o aumento de actividade catalítica observado se deve ao aumento do teor metálico, ao menor diâmetro de partículas, ou ainda à contribuição dos dois factores.

Comparando agora o catalisador de paládio que foi calcinado e reduzido a 200 °C com o tratado termicamente a 400 °C, verifica-se que este último apresenta maior actividade. O tamanho das partículas metálicas é no entanto superior (56 nm em vez de 28 nm), devido à sinterização provocada pelo aumento de temperatura. Tal parece indicar a existência de um diâmetro óptimo de partículas dos catalisadores de Pd para esta reacção.

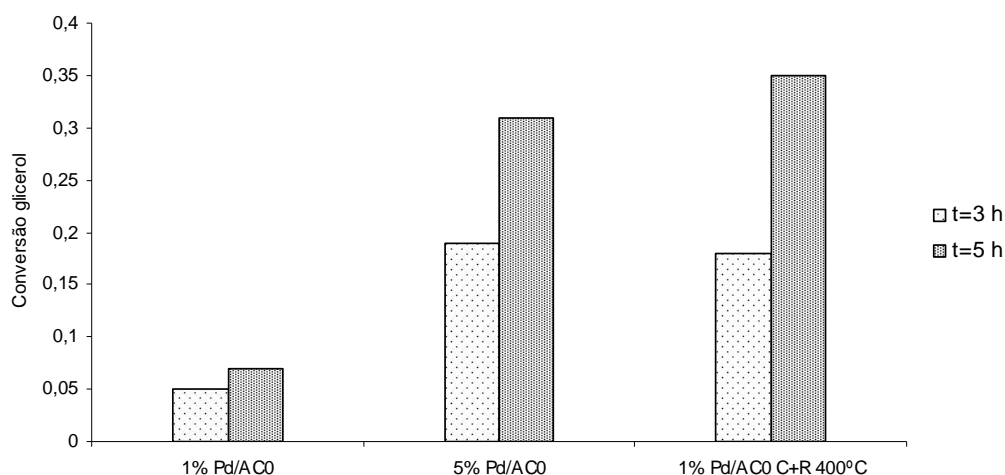


Figura 19 - Conversões de glicerol obtidas ao fim de 3 e 5 h para vários catalisadores de paládio.

Quanto às selectividades, os catalisadores de paládio preparados favorecem a conversão do glicerol em ácido glicérico mais do que em dihidroxiacetona (Figura 20) o que está de acordo com a literatura [27].

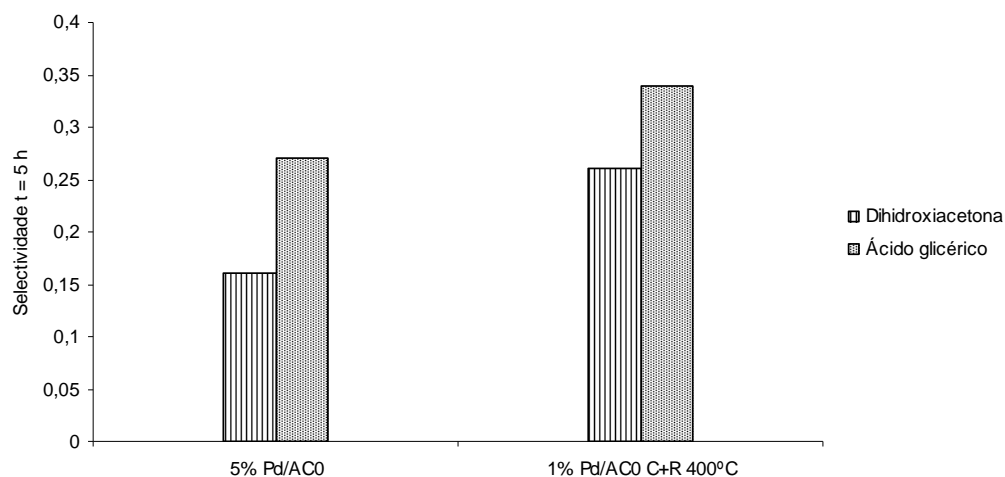


Figura 20 - Selectividades obtidas para os catalisadores de paládio ao fim de 5 h de reacção

Durante a oxidação do glicerol, os dois intermediários principais quantificados são o ácido glicérico e a dihidroxiacetona, mas além destes, o ácido oxálico e o ácido tartrónico também são obtidos em quantidades pouco significativas (selectividades inferiores a 2%).

O catalisador 1% Pd/AC₀ C+R 400°C, apesar de ter um menor teor metálico, apresenta maiores conversões e maiores selectividade que o 5% Pd/AC₀. No entanto, a conversão conseguida por este catalisador não é muito elevada, uma vez que só é de aproximadamente 35% ao fim de 5 h. Foi assim dado um maior relevo ao catalisador de ródio.

3.2.3 Catalisadores de ródio

Tendo em conta o facto de não existir qualquer informação na literatura sobre o desempenho catalítico do ródio na oxidação selectiva do glicerol, procedeu-se a um ensaio de reprodutibilidade.

Foi preparada e testada uma nova amostra do catalisador de ródio (1% Rh/AC₀ (2)) que permitiu confirmar que este metal é activo na reacção estudada. Na Figura 21, apresentam-se as curvas de conversão ao longo do tempo obtidas para as duas amostras de forma a facilitar a sua comparação.

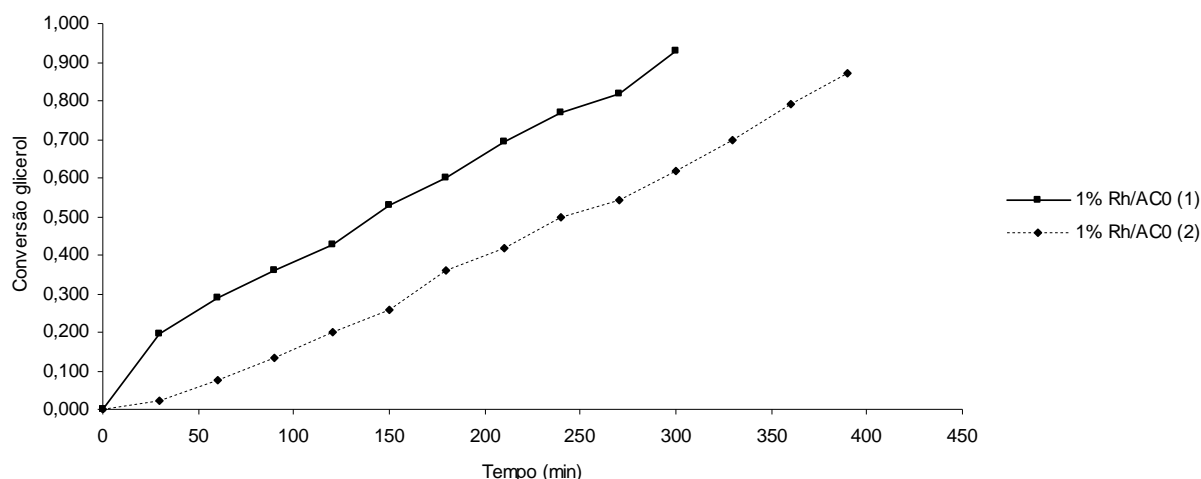


Figura 21 – Curvas de conversão de glicerol usando catalisadores de Rh/AC₀

A diferença de comportamentos reside principalmente no início das curvas. Após cerca de 1 h, a evolução da conversão ao longo do tempo é muito semelhante para ambas as amostras.

As selectividades obtidas também não diferem muito (ver Tabela 7). No caso do catalisador 1% Rh/AC₀ (2) as selectividades em ácido glicérico e dihidroxiacetona ao fim de 5 h são de 32% e 43% respectivamente, enquanto para o catalisador 1% Rh/AC₀ (1) são de 30% e 39%. A

soma das selectividades nos ácidos tartrónico e oxálico é aproximadamente de 8% para a amostra (1) e de 6% para a amostra (2).

Apresentam-se na Figura 22 as histórias de selectividade no caso do catalisador 1% Rh/AC₀ (2). As selectividades em ácido glicérico e dihidroxiacetona tornam-se aproximadamente constantes ao fim de 2,5 horas, enquanto que, as dos ácidos oxálico e tartrónico, apesar de pouco significativas, aumentam ligeiramente a partir desse instante. O mesmo se verificou com o catalisador 1% Rh/AC₀ (1).

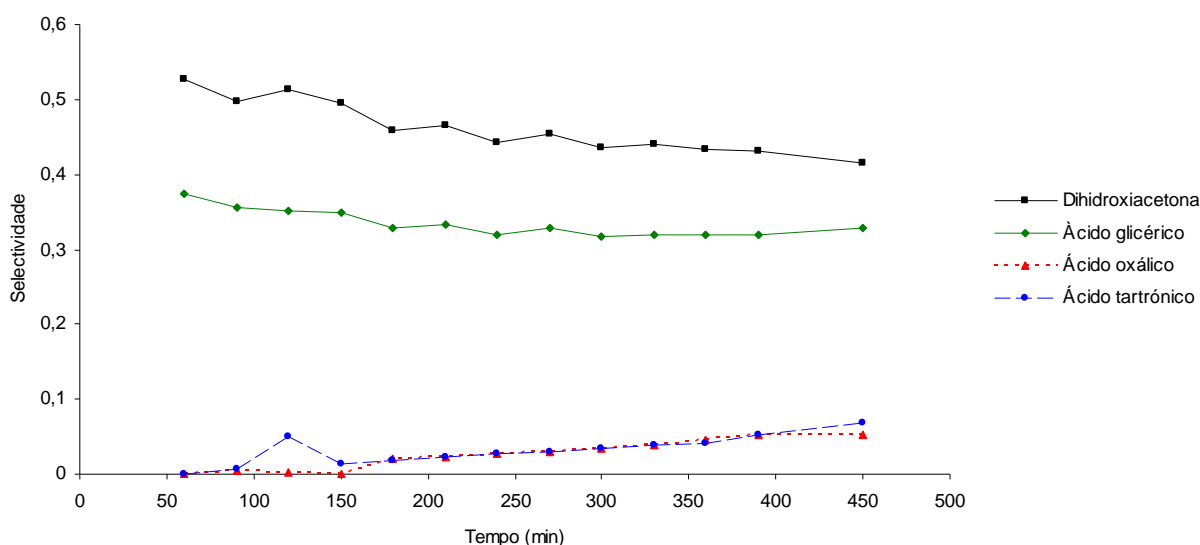


Figura 22 - Selectividades em vários compostos ao longo do tempo obtidos com o catalisador 1% Rh/AC₀ (2).

O catalisador de ródio foi depois estudado do ponto de vista da influência de dois factores: a natureza do suporte, pelo menos provavelmente interveniente no processo de preparação, e o teor de metal suportado no carvão activado.

Como já foi mencionado, foram preparados suportes com características ácidas (AC₁) e básicas (AC₂) sobre os quais se procedeu à impregnação do ródio.

Como pode ser confirmado pela observação da Figura 23, o suporte ácido desfavorece significativamente a actividade, sendo a conversão do glicerol inferior a 5% ao fim de várias horas. Os resultados das observações TEM permitem afirmar que a acidez do suporte é prejudicial para uma boa dispersão do ródio. Enquanto que nos suportes AC₀ e AC₂ as dispersões obtidas são elevadas (superiores a 50%), a dispersão diminui para o valor de 23% quando o suporte é ácido, o que equivale a partículas de diâmetro médio de 4,7 nm. A

natureza química da superfície do suporte afecta as etapas de calcinação e redução. Em geral, quanto menor for o teor de oxigénio, maior será a facilidade de redução do precursor, permitindo a utilização de temperaturas mais baixas [45], reduzindo assim a propensão para a sinterização. A baixa estabilidade térmica dos grupos ácidos carboxílicos (cf. ensaios TPD) formados na oxidação do suporte pode conduzir a catalisadores com uma baixa dispersão metálica após a etapa de redução com H_2 [50, 51]. Na Figura 9 verifica-se que à temperatura de 200 °C já existe libertação de CO e CO_2 . Esta temperatura pode ser demasiadamente elevada para a redução dos catalisadores preparados no suporte ácido, pois leva à degradação de alguns grupos funcionais ácidos e à subsequente sinterização do metal. A dispersão do ródio na superfície do suporte é assim influenciada pelas propriedades químicas deste. A quantidade elevada de grupos oxigenados presentes na superfície do suporte ácido poderá também levar ao envenenamento do catalisador com oxigénio durante a reacção, explicando a sua pouca actividade.

O comportamento catalítico do catalisador 1% Rh/ AC_2 coincidiu inicialmente com o do metal impregnado no suporte original, mas desactivou ao fim de cerca de 2 horas, não se atingindo sequer a conversão de 20%. Tal como para o catalisador 1% Rh/ AC_0 , não foi possível observar nenhuma partícula nos ensaios TEM quando este metal é suportado no suporte básico, indicando que as cristalites são de dimensões muito reduzidas.

O suporte básico parece favorecer a conversão de glicerol em ácido glicérico, enquanto o oposto se obtém com o suporte original, para o qual a selectividade da dihidroxiacetona é superior à do ácido glicérico (Tabela 7). O suporte, além de ter influência na actividade do catalisador, também parece ter um papel no caminho reaccional da oxidação do glicerol. No caso do ródio, o carvão AC_2 promove aparentemente a conversão do glicerol em gliceraldeído cuja consequente oxidação dá origem ao ácido glicérico, ao passo que o suporte AC_0 facilita a oxidação directa do glicerol em dihidroxiacetona.

O caminho reaccional preferencial não depende só do suporte uma vez que, comparando o paládio e o ródio suportados no mesmo carvão original e preparados pela mesma técnica, o ródio, é mais selectivo para a dihidroxiacetona do que para o ácido glicérico. A natureza do metal influencia a actividade catalítica assim como as selectividades.

Verifica-se, também neste caso, que a menor actividade do catalisador preparado em AC_2 , se traduz numa selectividade menor (2%) em produtos de sobre-oxidação.

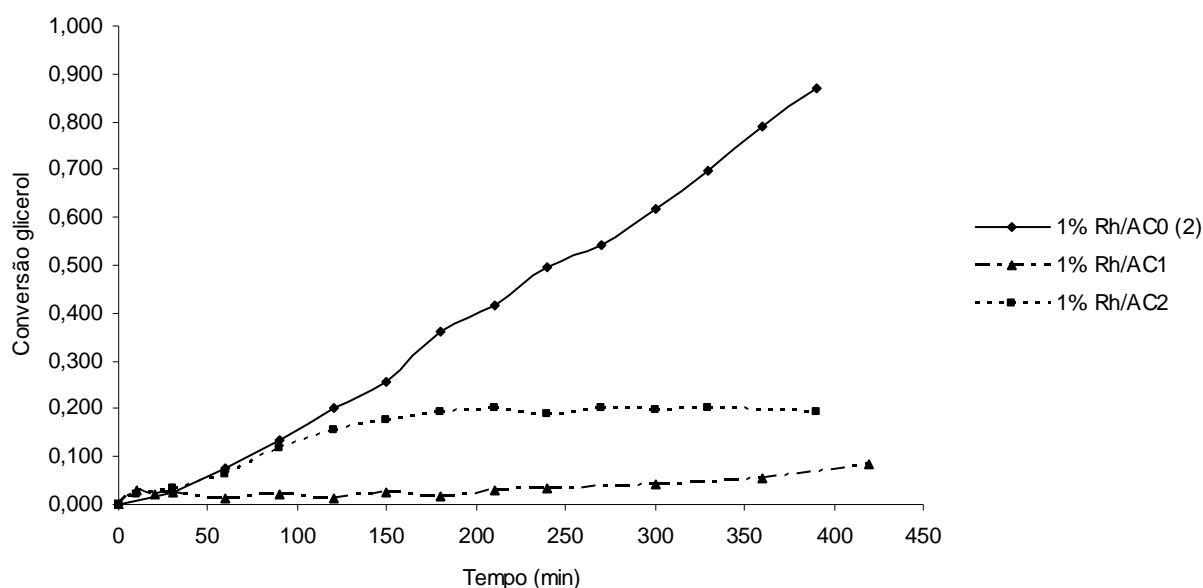


Figura 23 - Influência do suporte na reacção de oxidação do glicerol na presença de catalisadores de ródio

Entre os suportes estudados, o catalisador 1% Rh/AC₀ foi o que apresentou, além de uma boa selectividade, a melhor actividade. Optou-se então pelo estudo da influência do teor metálico em catalisadores suportados no carvão original.

O aumento da percentagem de metal de 1 para 2% traduz-se num aumento, se bem que não proporcional, da actividade catalítica (Figura 24).

Tabela 7 - Selectividades obtidas para os catalisadores de ródio ao fim de 5 h de reacção

Catalisador	Selectividade t = 5 h (%)		
	Dihidroxiacetona	Ácido glicérico	OXAL + TART
1% Rh/AC ₀ (1)	39	30	8
1% Rh/AC ₀ (2)	43	32	6
1% Rh/AC ₂	37	39	2
2% Rh/AC ₀	42	33	13

As selectividades em ácido glicérico e em dihidroxiacetona ao fim de 5 h não variam significativamente com o aumento do teor metálico do catalisador. Verifica-se uma vez mais que quanto maior a actividade do catalisador, maiores são as selectividades obtidas para o ácido oxálico e o ácido tartrónico. O ácido tartrónico resulta da oxidação do ácido glicérico. O ácido oxálico pode ser obtido através da decomposição do ácido tartrónico.

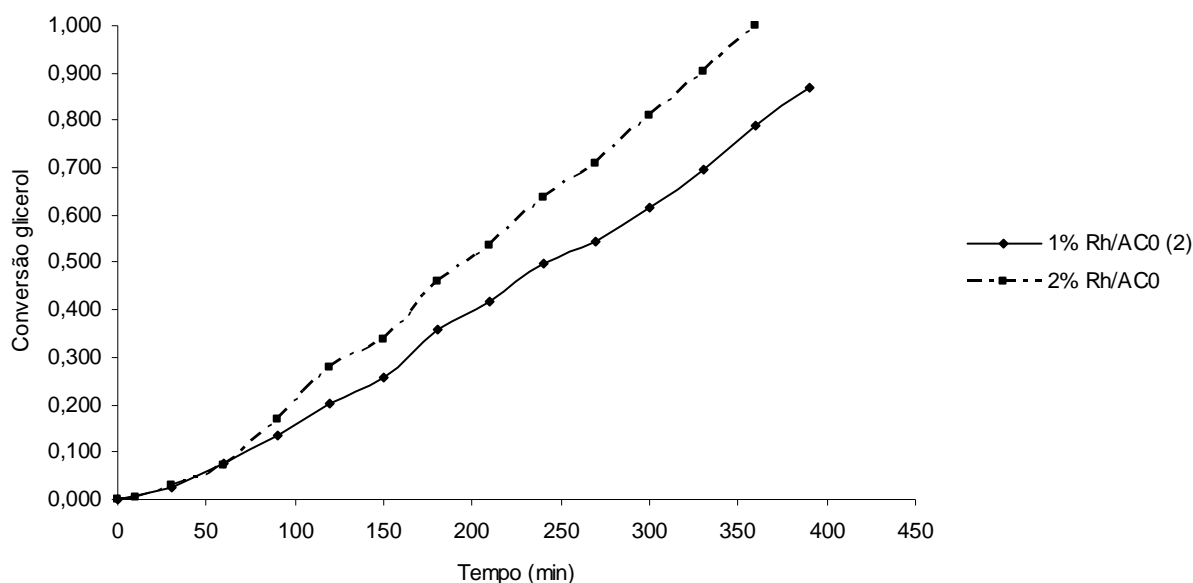


Figura 24 - Influência do teor metálico na conversão do glicerol para os catalisadores Rh/AC₀

Em resumo, para o ródio, as selectividades parecem ser dependentes do tipo de suporte. Além disso, foi possível aumentar a actividade do catalisador de ródio aumentando o teor metálico, sem prejudicar as selectividades em dihidroxiacetona e em ácido glicérico.

3.2.4 Catalisadores de ouro

Nos ensaios preliminares (secção 3.2.1) foi possível observar que o catalisador de ouro preparado pelo método de impregnação incipiente era inactivo na reacção de oxidação do glicerol. Foi sugerida a hipótese desse comportamento ser devido ao tamanho demasiadamente elevado das cristalites de ouro. De forma a confirmar que a reacção é sensível ao diâmetro das partículas foram preparados catalisadores de ouro pelo método coloidal. As observações TEM confirmam que o catalisador 1% Au/AC₀ tem cristalites com dimensões muito superiores às do catalisador 1% Au_C/AC₀ (Figuras 13 e 14). Este último apresentou uma actividade elevada, atingindo uma conversão praticamente completa do glicerol em 9 horas (Figura 25).

Com o objectivo de comparar a eficiência do catalisador preparado com um catalisador de referência, foi realizado um ensaio com o catalisador de referência do World Gold Council (0,8% Au_{ref}/C), concluindo-se que o sistema catalítico desenvolvido neste trabalho apresenta uma maior actividade. Aquele catalisador só tem, no entanto, um teor metálico de 0,8%,

valor inferior (supostamente) aos dos catalisadores preparados (1%). É ainda de referir, que o suporte do catalisador de referência é negro de carbono e não carvão activado. A menor actividade observada no catalisador de referência deve-se possivelmente ao maior diâmetro de partículas relativamente ao catalisador 1% Au_c/AC₀ (20 e 3,8 nm respectivamente).

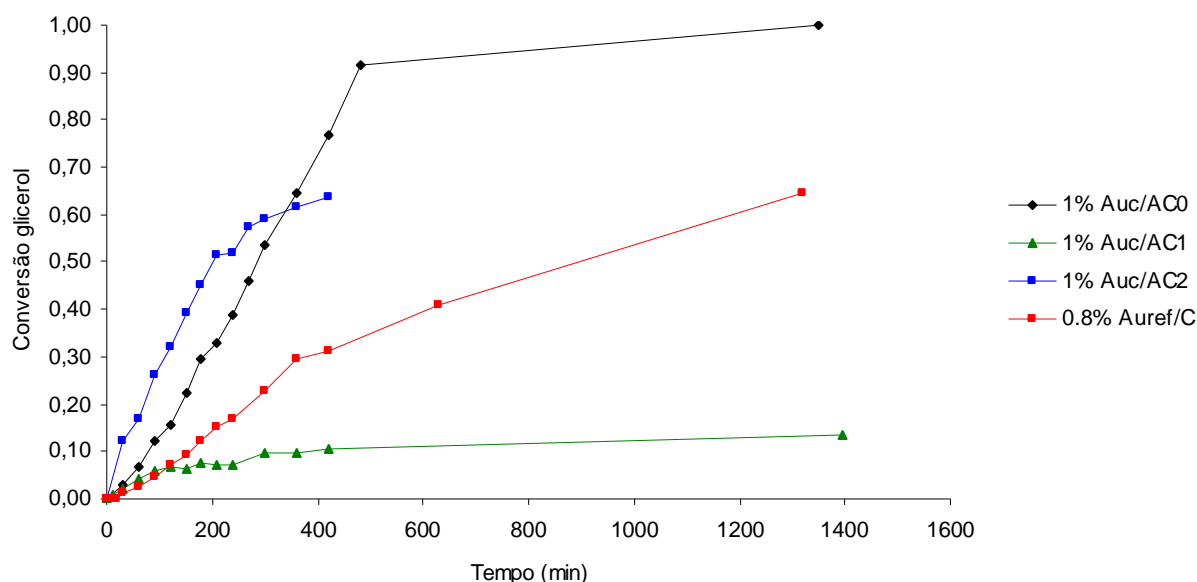


Figura 25 - Influência do suporte na reacção de oxidação do glicerol para catalisadores de ouro e comparação com um catalisador de referência (Gold Council)

Observando a Figura 25, verifica-se que existe uma diferença a nível de comportamento entre os catalisadores 1% Au_c/AC₀ e 0,8% Au_{ref}/C. Enquanto que a evolução da conversão em função do tempo é praticamente linear no caso da amostra 1% Au_c/AC₀, o catalisador de referência, com comportamento inicialmente semelhante, parece desactivar ao fim de cerca de 400 min levando a uma velocidade de conversão do glicerol muito mais baixa. Esta actividade inferior é, no entanto, compensada pelo facto de este catalisador apresentar selectividades muito mais elevadas em dihidroxiacetona (61% para 0,8% Au_{ref}/C e 39% para 1% Au_c/AC₀) (Figura 26). A selectividade em ácido glicérico é aproximadamente a mesma para estes dois catalisadores.

Da mesma forma que para o ródio, estudou-se a influência da natureza do suporte para os catalisadores de Au preparados pelo método coloidal. É possível observar semelhanças entre os resultados obtidos tanto para um metal como para o outro. De facto, como aconteceu para o ródio suportado no carvão ácido AC₁, o catalisador 1% Au_c/AC₁ apresenta uma actividade muito reduzida, atingindo-se uma conversão inferior a 10% ao fim de quase 24 h. A temperatura elevada de redução deste metal (350 °C) poderia ter, mais uma vez, originado a

degradação dos grupos ácidos, o que levaria à sinterização das partículas de ouro. No entanto, verificou-se pelas análises de TEM que as cristalites embora maiores continuam a ser de diâmetro reduzido. A pouca actividade do catalisador pode ser devida à presença da elevada quantidade de grupos oxigenados (presença confirmada pelos ensaios TPD e pelo baixo pH_{pzc} do suporte AC₁), que eventualmente conduzem ao envenenamento do catalisador.

O ouro suportado no carvão com propriedades básicas (1% Au_c/AC₂) apresenta uma actividade inicialmente superior à obtida com a amostra suportada no carvão original, mas acaba por começar a sofrer alguma desactivação ao fim de aproximadamente 200 min. As imagens de TEM indicam que este catalisador tem partículas de dimensões inferiores às do catalisador 1% Au_c/AC₀ (valores médios de 2,4 e 3,8 nm, respectivamente). A basicidade do suporte parece favorecer a dispersão das partículas. Cristalites excessivamente pequenas parecem no entanto não serem benéficas para esta reacção. Pode existir nestas partículas mais pequenas uma maior adsorção relativa de oxigénio, dificultando a adsorção do glicerol e diminuindo a velocidade de reacção. Os resultados indicam que poderá existir um tamanho óptimo das partículas de ouro na reacção de oxidação do glicerol.

Pela observação da Tabela 8, verifica-se que quanto mais activo o catalisador maior a selectividade em produtos de oxidação secundária.

Tabela 8 - Selectividade em ácido oxálico mais ácido tartrónico para os vários catalisadores de ouro, ao fim de 5 h

Catalisador	Conversão t = 5 h (%)	Selectividade t = 5 h (%)
		OXAL + TART
0,8% Au _{ref} /C	23	0,1
1% Au _c /AC ₀	54	4,3
1% Au _c /AC ₂	59	4,5

Os catalisadores de ouro preparados são mais selectivos em dihidroxiacetona do que em ácido glicérico. Apesar da diferença não ser muito significativa, o catalisador 1% Au_c/AC₂ parece favorecer a selectividade em dihidroxiacetona quando comparado com o catalisador 1% Au_c/AC₀ (Figura 26).

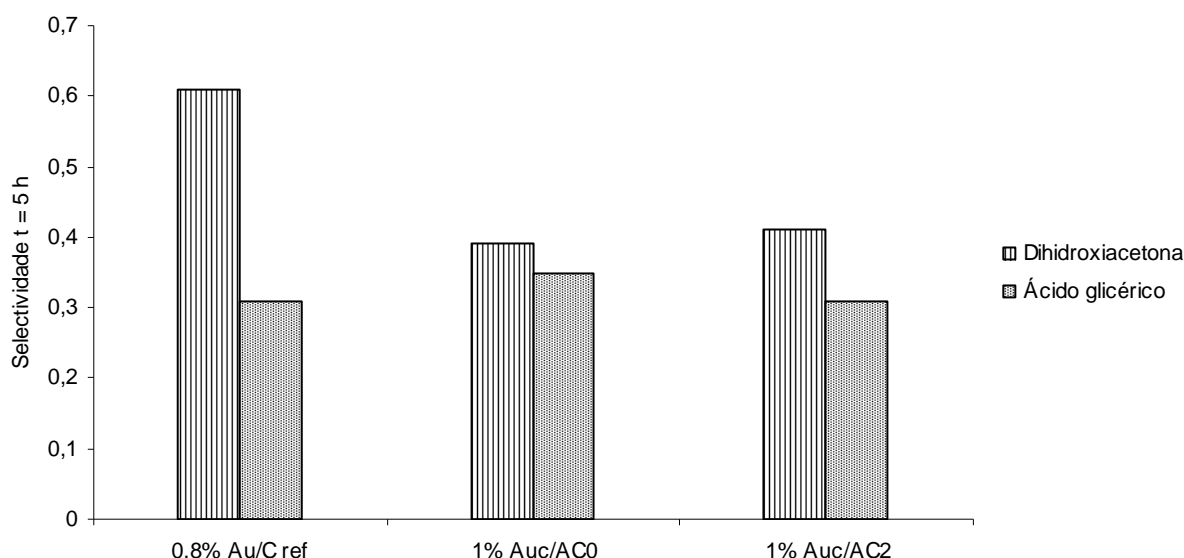


Figura 26 - Selectividades obtidas para os catalisadores de ouro preparados pelo método coloidal e para o catalisador de referência ao fim de 5 h de reacção

3.2.5 Comparação entre os catalisadores de ouro e de ródio

Tanto o ouro como o ródio apresentam melhores resultados quando suportados no carvão activado original AC₀. Na Figura 27 observa-se que o comportamento destes dois catalisadores é muito semelhante no início da reacção. O ródio suportado no carvão activado não modificado é até ligeiramente mais activo para a oxidação do glicerol, nas condições testadas.

Comparando os catalisadores com suporte básico (AC₂) o aspecto das curvas continua a ser parecido. No entanto, o catalisador de ouro desactiva muito mais tarde, o que o torna globalmente mais activo que o de ródio. Apesar de não ter sido possível obter o diâmetro das partículas no caso do catalisador de ródio, verificou-se para o ouro que o carácter básico do suporte favorece a dispersão. Supondo que é também esta a tendência no caso do ródio, uma possível explicação para a desactivação do metal suportado na amostra AC₂ será uma maior adsorção do oxigénio nas partículas, levando ao envenenamento parcial da superfície metálica. O facto do catalisador 1% Au_c/AC₂ permitir atingir conversões superiores às do catalisador 1% Rh/AC₂ poderá dever-se à diferença dos potenciais de redução. A cobertura da superfície pelo oxigénio irá depender da afinidade relativa do metal para o oxigénio e para o substrato. Como o potencial de redução do ouro é maior que o potencial de redução do ródio, o oxigénio vai ter uma maior afinidade para as partículas de ródio.

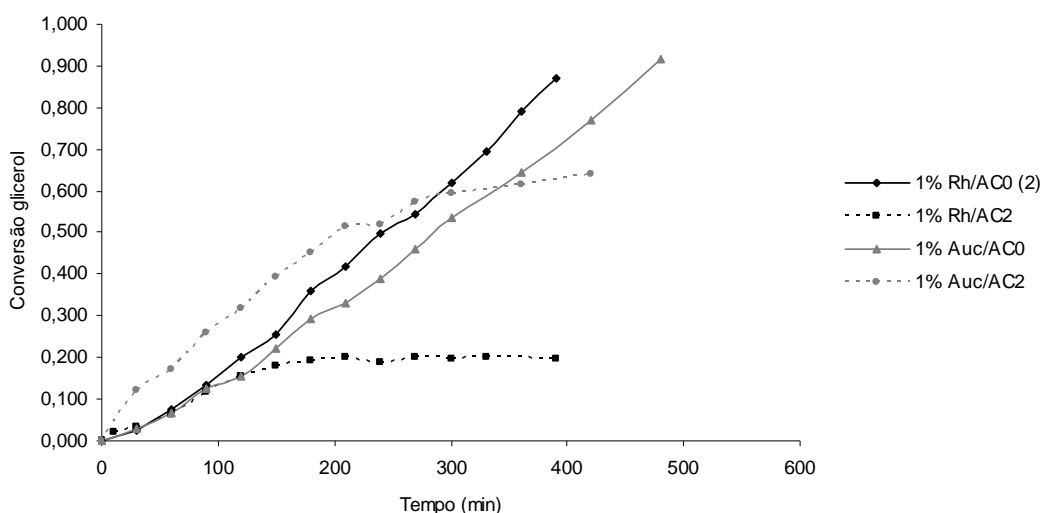


Figura 27 - Influência do metal e do suporte na conversão do glicerol

Na Figura 28 apresentam-se as selectividades dos catalisadores de ouro e ródio suportados no carvão activado AC₀ e AC₂. Não existem diferenças notórias. Exceptuando o caso 1% Rh/AC₂, os catalisadores são mais selectivos em dihidroxiacetona do que em ácido glicérico.

A selectividade total em dihidroxiacetona e em ácido glicérico, produtos de elevado interesse comercial, ronda os 75% tanto para os catalisadores de ouro como para os de ródio. Apesar das diferenças serem pouco significativas, o ródio suportado na amostra de carvão activado original (AC₀) mostrou ser ligeiramente mais activo e mais selectivo do que o catalisador de ouro.

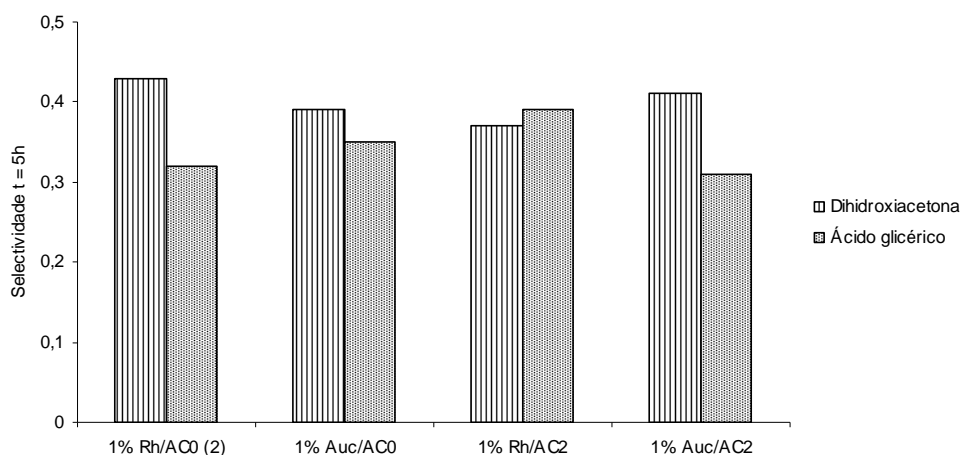


Figura 28 - Influência do metal e do suporte nas selectividades nos produtos principais ao fim de 5 h

4 Conclusões

No desenvolvimento do trabalho proposto nesta tese, obtiveram-se os resultados que se apresentam de seguida:

1. O carvão activado Norit ROX 0.8 é um carvão microporoso e com poucos grupos funcionais. O seu pH no ponto de carga nula é 7,9.
2. A oxidação do suporte em fase líquida com HNO_3 aumenta em geral a concentração dos grupos oxigenados à superfície, nomeadamente os ácidos carboxílicos. Os grupos funcionais assim introduzidos conferem ao suporte modificado quimicamente um maior carácter ácido relativamente ao suporte original, sendo o pH de carga nula de 5,6.
3. O tratamento térmico em atmosfera inerte a 900 °C permitiu remover a maioria dos grupos funcionais presentes à superfície do carvão activado, conferindo um carácter básico ao suporte. O pH no ponto de carga nula deste material é 8,2.
4. Foram preparados catalisadores de Au, Ir, Pt, Pd e Rh pelo método de impregnação incipiente no suporte original. A determinação das suas dispersões metálicas permitiu concluir que os sistemas catalíticos mais eficientes são aqueles que apresentam diâmetros de cristalites menores (Pd e Rh).
5. Foram preparados catalisadores de ouro por dois métodos diferentes. O método de impregnação incipiente leva à formação de partículas de dimensões elevadas, mesmo usando temperaturas de calcinação/redução baixas, comparativamente com o método coloidal. Só os catalisadores de ouro preparados pelo método coloidal mostraram ser activos na reacção de oxidação do glicerol, indicando que esta é sensível à estrutura.
6. Estudou-se a influência da química superficial do suporte para os metais ródio e ouro. Em ambos os casos, os melhores resultados foram obtidos no suporte Norit ROX 0.8 original.
7. O suporte ácido é prejudicial para a actividade catalítica. Conduz a um maior diâmetro de cristalites, possivelmente devido à degradação de alguns grupos funcionais (ácidos carboxílicos) no processo térmico de calcinação/redução, levando à aglomeração das partículas. O diâmetro destas continua no entanto relativamente baixo. Os catalisadores preparados neste suporte apresentam actividade baixa, possivelmente devido à presença da elevada quantidade de grupos funcionais oxigenados que conduzem ao envenenamento do catalisador.

8. Os catalisadores 1% Rh/AC₂ e 1% Au/AC₂ sofreram alguma desactivação, atribuída à sobre-oxidação do metal. A basicidade do suporte parece favorecer a dispersão metálica. A concentração elevada de oxigénio presente poderá ser prejudicial quando as partículas têm dimensões muito reduzidas, levando a uma maior adsorção relativa de oxigénio e consequente desactivação.
9. Os catalisadores de ródio e ouro suportados em carvão activo são sistemas muito eficientes para a oxidação do glicerol, mostrando o ródio maior actividade do que o ouro nos catalisadores preparados no âmbito deste trabalho.
10. O catalisador 1% Rh/AC₀ permite uma conversão de glicerol superior a 60% e uma selectividade em ácido glicérico mais dihidroxiacetona de 75 % após 5 h de reacção a 60 °C e 3 bar de oxigénio.
11. Aumentando o teor metálico de ródio observou-se um aumento da actividade catalítica, sem alterar as selectividades nos produtos desejados.
12. Uma maior actividade reflecte-se numa maior selectividade para os sub-produtos ácido oxálico e ácido tartrónico.
13. Foi possível obter selectividades elevadas nos produtos desejados. A selectividade total em dihidroxiacetona mais ácido glicérico, produtos de elevado interesse comercial, ronda os 75% tanto para os catalisadores de ouro como para os de ródio.

Os resultados obtidos com o catalisador de ródio são encorajadores no que toca ao desenvolvimento futuro de sistema eficientes no processo de oxidação catítica do glicerol. O estudo deste metal, até agora não referido na literatura como activo nesta reacção, merece ser aprofundado de forma a melhorar o seu desempenho e a ter um conhecimento mais profundo dos mecanismos associados à reacção.

Referências

- 1 - M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. D. Pina, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 4434.
- 2 - A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.* 10 (2008) 13.
- 3 - 2 - J.A. Kenar, *Lipid Technology* Vol. 19, No. 11 (2007) 249.
- 4 - C.H. Zhou, J.N. Beltramini, Y.X. Fan, G.Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 527.
- 5 - http://www.institutobrasil.com/seminariodownload/IVseminarioHilarioCuquettoMantova_ni.pdf (acedido em 28/06/08)
- 6 - http://www.revistaanalytica.com.br/analytica/ed_anteriores/26/art04.pdf (acedido em 28/06/08)
- 7 - http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/emissions.pdf (acedido em 28/06/08)
- 8 - <http://beag.ag.utk.edu/pp/biodiesel.pdf> (acedido em 28/06/08)
- 9 - EU Directive 2003/30/EC, The promotion of the use of biofuels or related other renewable fuels for transport, 2003.
- 10 - <http://www.codexalimentarius.net/gsfaonline/additives/details.html?id=62> (acedido em 28/06/08)
- 11 - http://www.chem.yorku.ca/hall_of_fame/essays96/glycerol.htm (acedido em 28/06/08)
- 12 - T. Werpy, G. Petersen (eds.), *Top value added chemicals from biomass*, US Department of Energy (USDOE), Vol. 1, 2004.
- 13 - K. Klepacova, D. Mravec, M. Bajus, *Appl. Catal. A* 294 (2005) 141.
- 14 - US Patent 5476971, 1995.
- 15 - L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, *Green Chem.* 8 (2006) 214.
- 16 - M. Dasari, P. Kiatsimkul, W. Sutterlin, G.J. Suppes, *Appl. Catal. A* 281 (2005) 225.
- 17 - R. Lin, H. Liu, J. Hao, K. Cheng, D. Liu, *Biotechnol. Lett.* 27 (2005) 1755.
- 18 - M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 4434.
- 19 - R.R. Soares, D.A. Simonetti, J.A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3982.
- 20 - C.S. Gong, J.X. Du, N.J. Cao, G.T. Tsao, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 543 (2000) 84.
- 21 - P. McMorn, G. Roberts, G.J. Hutchings, *Catal. Lett.* 63 (1999) 193.
- 22 - S. Demirel, K. Lehnert, M. Lucas, P. Claus, *Appl. Catal. B* 70 (2007) 637.
- 23 - US Pat., 2007/009 452 A1, 2007.
- 24 - Int. Pat., 2005/108 457 A1, 2005.

- 25 - US Pat., 2007/086 977 A1, 2007.
- 26 - US Pat., 2007/092 461 A1, 2007.
- 27 - R. Garcia, M. Besson, P. Gallezot, *Appl. Catal. A* 127 (1995) 165.
- 28 - S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C.J. Kierly, G.J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1329.
- 29 - F. Porta, L. Prati, *J. Catal.* 224 (2004) 397.
- 30 - S. Demirel, M. Lucas, P. Claus, *Catal. Today* 102-103 (2005) 166.
- 31 - H. Kimura, K. Tsuto, T. Wakisaka, Y. Kazumi, Y. Inaya, *Appl. Catal. A* 96 (1993) 217.
- 32 - H. Kimura, *Polym. Adv. Technol.* 12 (2001) 697.
- 33 - L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.* 176 (1998) 552.
- 34 - G.J. Hutchings, S. Carrettin, P. Landon, J.K. Edwards, D. Enache, D.W. Knight, Y.J. Xu, A.F. Carley, *Top. Catal.* 38 (2006) 223.
- 35 - A.S.K. Hashmi, G.J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 7896.
- 36 - S. Demirel, P. Kern, M. Lucas, P. Claus, *Catal. Today* 122 (2007) 292.
- 37 - C.L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, *Catal. Today* 102-103 (2005) 203.
- 38 - N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 210.
- 39 - M. Besson, P. Gallezot, *Catal. Today* 57 (2000) 127.
- 40 - J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, *Carbon* 37 (1999) 1379.
- 41 - D.G. Mustard, C. H. Bartholomew, *J. Catal.* 67 (1981) 186.
- 42 - C. Marcilly, J. P. Franck, *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 39 (1984) 337.
- 43 - F. Porta, L. Prati, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 199.
- 44 - F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* 36 (1998) 159.
- 45 - L.R. Radovic, F. Rodríguez-Reinoso, em "Chemistry and Physics of Carbon", P.A Thrower, (Ed.) New York. Marcel Dekker, 1997, Vol. 25, 243.
- 46 - J.L. Figueiredo, F.R. Ribeiro, *Catálise Heterogênea*, 2º Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- 47 - C.R. Reuel, C.H. Bartholomew, *J. Catal.* 85 (1984) 63.
- 48 - M. Boudart, *Adv. Catal.* 20 (1969) 153.
- 49 - R.C. Reuel, C.H. Bartholomew, *J. Catal.* 85 (1984) 78.
- 50 - K.L. Yeung, E.E. Wolf, *J. Catal.* 135 (1992) 13.
- 51 - M.C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C.S.M. Lecea, *Carbon* 33 (1995) 3.

Anexo A Esquema do sistema de reacção

Na Figura A.1 apresenta-se um esquema da instalação utilizada no estudo catalítico de oxidação do glicerol.

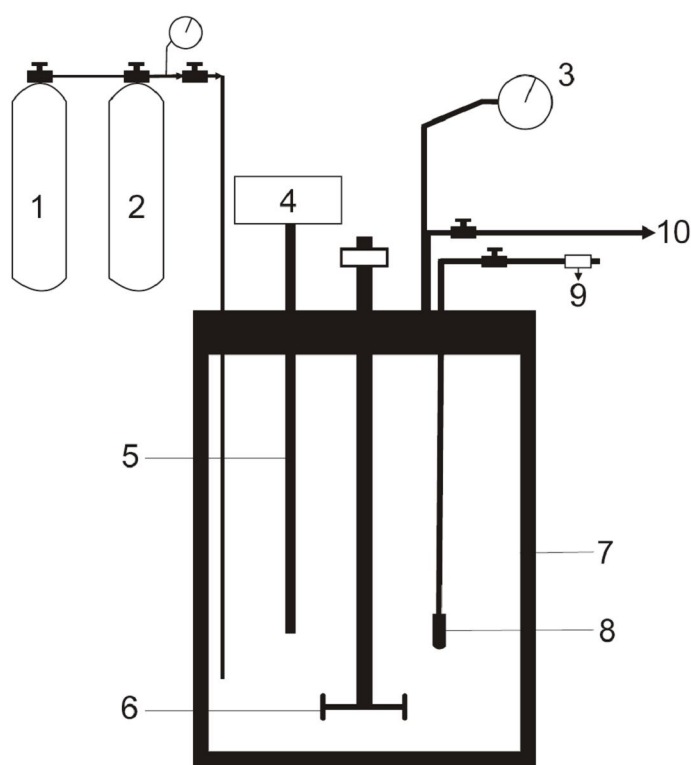


Figura A.1 - Esquema do sistema reaccional. 1-Fonte oxidante (O_2); 2-Gás inerte (Azoto); 3-Manómetro; 4-Controlador de temperatura; 5-Termopar; 6-Agitador; 7-Reactor; 8-Tubo de recolha de amostras; 9-Válvula de amostragem; 10-Linha de escape

Anexo B Curvas de calibração

As curvas de calibração dos diferentes compostos foram construídas a partir de soluções padrão de concentrações variáveis. Nas Figuras B.1 a B.3 são apresentadas as curvas de calibração referentes ao detector RI. O ácido tartrônico não é quantificável, nas concentrações de trabalho, por este detector. Nas Figuras B.4 e B.5 apresentam-se as respostas do detector UV aos vários compostos. Como já foi referido, o glicerol não é detectável pelo UV.

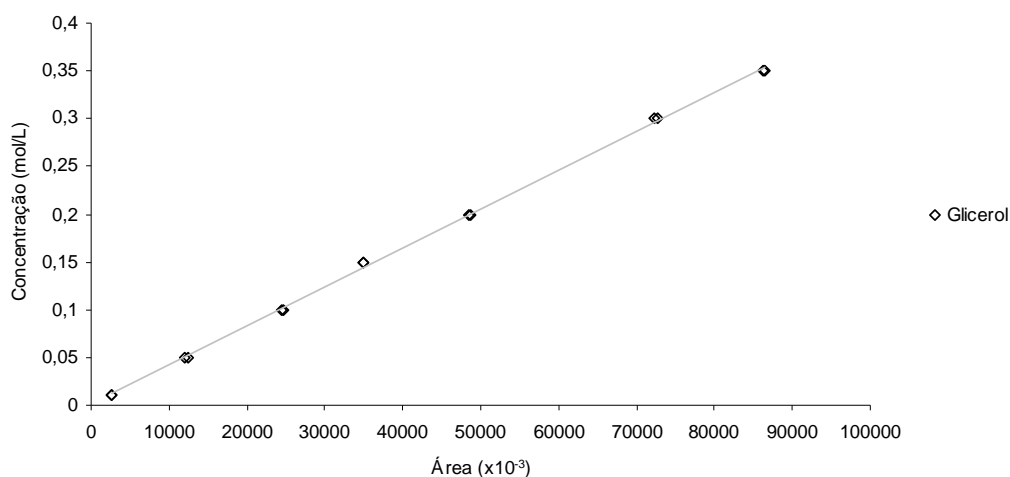


Figura B.1 - Curva de calibração para o glicerol (Detector RI)

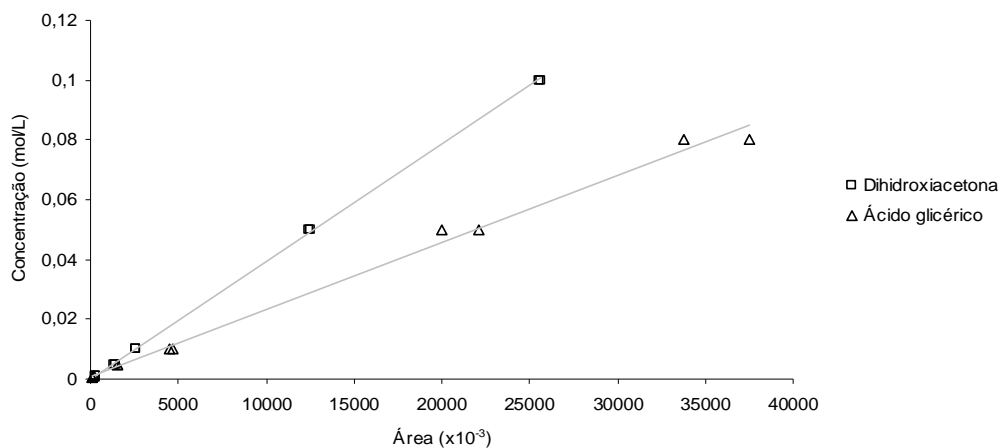


Figura B.2 - Curvas de calibração para a dihidroxiacetona e o ácido glicérico (Detector RI)

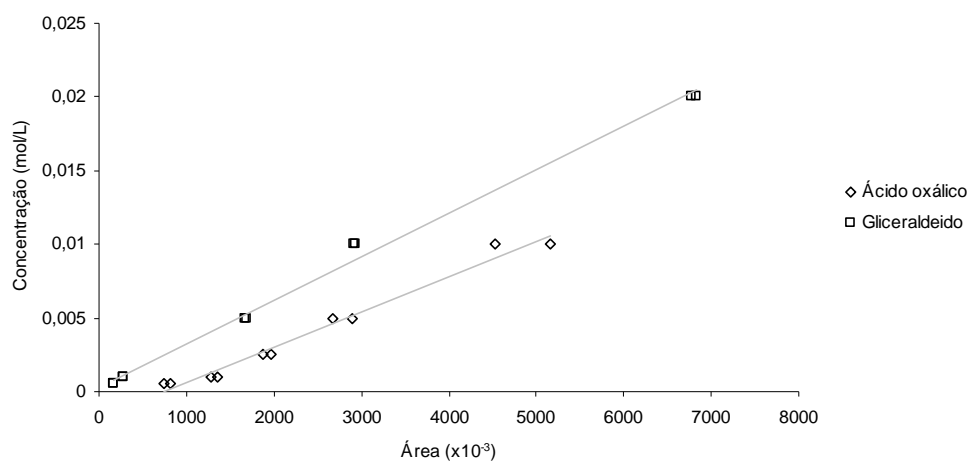


Figura B.3 - Curvas de calibração para o ácido oxálico e o gliceraldeído (Detector RI)

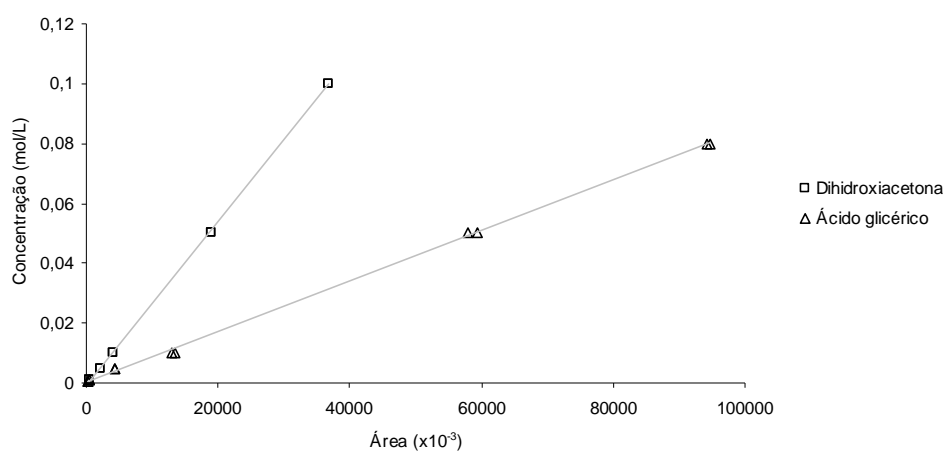


Figura B.4 - Curvas de calibração para a dihidroxiacetona e o ácido glicérico (Detector UV)

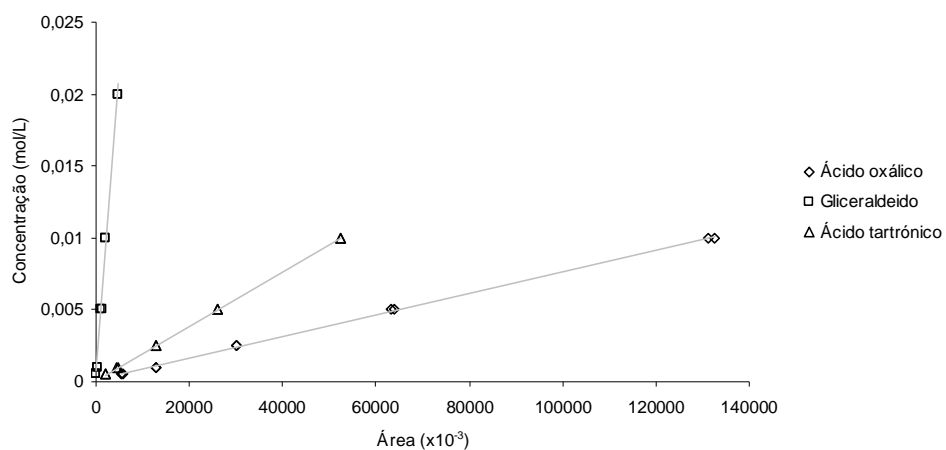


Figura B.5 - Curvas de calibração para o ácido oxálico, o ácido tartrônico e o gliceraldeído (Detector UV)

Anexo C Determinação do pH_{pzc}

A representação do pH final versus pH inicial permite obter o pH_{pzc}, que corresponde à intersecção dessa curva com a recta pH final = pH inicial. Os resultados são apresentados na Figura C.1.

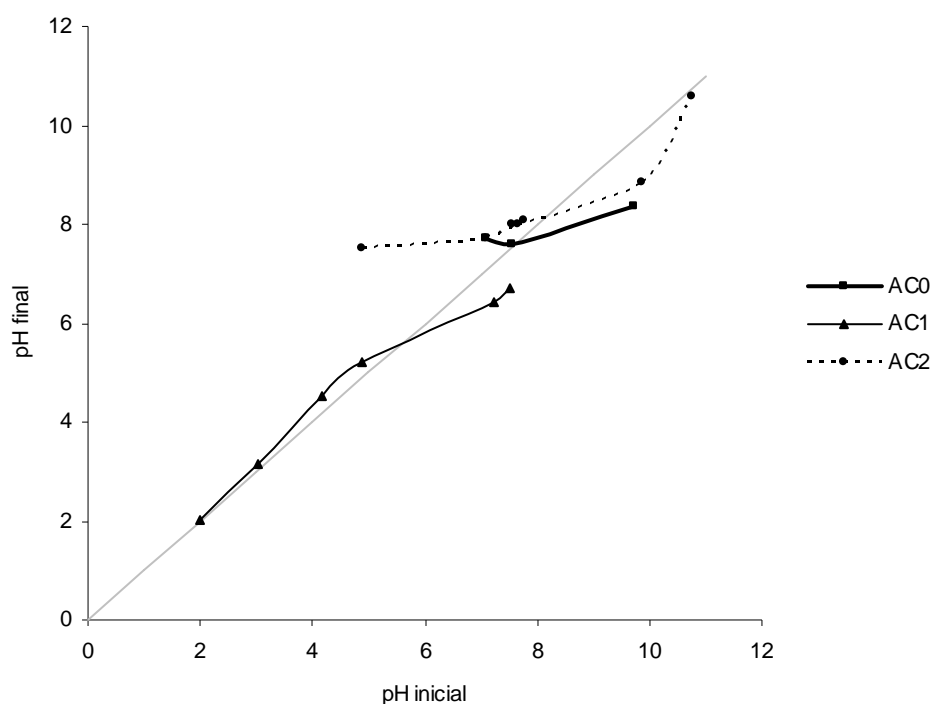


Figura C.1 - Determinação dos valores de pH_{pzc} dos diferentes suportes